BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

DICHLORHYDRINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER KÖNIGL. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

EINGEREICHT

VON

JOSEF VON HOERMANN.

MÜNCHEN.

THEODOR ACKERMANN.

1878.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

DICHLORHYDRINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER KÖNIGL. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

EINGEREICHT

VON

JOSEF VON HOERMANN.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

MÜNCHEN.

THEODOR ACKERMANN.

1878.

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Erlenmeyer ausgeführt, und erlaube ich mir demselben für die werthvollen Rathschläge, die er mir hierbei zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0077

In den Jahren 1853 und 54 hat bekanntlich Berthelot[1]) umfassende Untersuchungen über die Verbindungen des Glycerins mit Fett- und Mineralsäuren veröffentlicht, welche er theils allein, theils in Verbindung mit de Luca ausgeführt hatte; schon damals wies Berthelot darauf hin, dass das Glycerin in seinem Verhalten gegen Säuren mit dem Alkohol zu vergleichen sei.

Diesen Anschauungen hat Wurtz[2]) eine festere Gestaltung verliehen. Anschliessend an die Ausführungen Berthelots und eine Mittheilung Williamson's über die Darstellung von Trinitroglycerin, äusserte er sich folgendermassen:

»On peut considérer la glycérine come une espèce d'alcool tribasique, c'est a dire renfermant 3 équivalents d'hydrogène capables d'être remplacés par 3 groupes.«

Weiterhin vergleicht er das Glycerin mit dem Propylalkohol und leitet es vom dreifachen Wassertypus

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$
$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$
$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

ab, in dem 3 Aequivalente H durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt seien.

---

[1]) Annal. ch. phys. (III) 41. 216 und (III) 43. 257.

[2]) Annal. ch. phys. (III) 43. 429.

1861 hat dann Erlenmeyer[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die sogenannten mehratomigen Alkohole als hydroxylirte einatomige Alkohole zu betrachten seien, und die Beziehungen des Glycerins zum Propylenglycol und Propylalkohol durch folgende Formel ausgedrückt:

$C_3H_5.OH.OH.OH$ Glycerin
$C_3H_6.OH.OH$ Propylenglycol
$C_3H_7.OH$ Propylalkohol.

Fünf Jahre später[2]) theilte er die Endresultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycerin mit. Er zeigte, dass hiebei Allyljodür, Propylen und Pseudopropyljodür entstehe und erörterte in eingehender Weise die Gründe, warum das Glycerin sowohl als dihydroxylirter Normal-Propylalkohol, als auch als dihydroxylirter Pseudopropylalkohol angenommen werden könne und sich die relative Constitution desselben am besten durch folgende Formel ausdrücken lasse:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Diese Auffassung, an deren Richtigkeit gegenwärtig wohl Niemand[3]) mehr zweifelt, lässt die Existenz von zwei isomeren Dichlorhydrinen als möglich erscheinen.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Bekanntlich hat zuerst Berthelot im Laufe seiner bereits erwähnten Untersuchungen aus Glycerin durch Chlorwasserstoffsäure ein Dichlorhydrin erhalten. — Reboul[4])

[1]) Zeitschrift für Chemie 1861 pag. 362.
[2]) Liebigs Annal. 139. 211.
[3]) Vergleiche übrigens Kolbe, Liebigs Annal. 150. 399.
[4]) Annal. ch. phys. (III) 60. 5.

fand Berthelots Angaben bestätigt, es gelang ihm auch durch Vereinigung von Epichlorhydrin, dessen Darstellung schon Berthelot erwähnt, mit Chlorwasserstoffsäure eine von ihm »zweifach chlorwasserstoffsaurer Glycidäther« genannte Verbindung darzustellen, welche er für identisch mit dem direkt aus Glycerin erhaltenen Dichlorhydrin hielt. Carius[1]) beschrieb eine andere Methode der Darstellung des Dichlorhydrins, indem er statt Chlorwasserstoffsäure Schwefelchlorür auf Glycerin einwirken liess.

Einige Jahre später gelang es auch, aus Allylverbindungen Dichlorhydrine zu erhalten. Die erste derartige Verbindung stellte Gegerfelt[2]) und fast gleichzeitig Henry[3]) durch Vereinigung von unterchloriger Säure mit Allylchlorür dar. Kurz darauf beschrieb Tollens[4]) ein Chloradditionsprodukt des Allylalkohols von gleicher Zusammensetzung. Diese Dichlorhydrine liessen sich zwar durch Behandlung mit Kalilauge ebenfalls in Epichlorhydrin überführen, zeigten aber einen höheren Siedepunkt, als die Produkte von Berthelot, Reboul und Carius. Man hielt sie desshalb gleich Anfangs für nicht identisch, sondern isomer. Diese Auffassung gewann dadurch wesentlich an Wahrscheinlichkeit, dass Tollens[5]) und Gegerfelt[6]) ihr Dichlorhydrin vom Siedepunkt 182—184 mittelst Kalilauge in ein Epichlorhydrin überführten, welches bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Dichlorhydrin vom Siedepunkt 176—177° gab. Dieser Siedepunkt kommt aber nach Patschke[7]) dem nach Berthelot's und dem nach Reboul's Verfahren dargestellten Produkte zu.

---

[1]) Annal. Liebigs 122. 73.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1869 pag. 174.
[3]) Liebigs Annal. 155. 324.
[4]) Liebigs Annal. 156. 164.
[5]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 4. 681.
[6]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 6. 720.
[7]) Journal für prakt. Chemie, Neue Folge 1. 82.

Da die Constitution des Allylalkohols nach Erlenmeyer[1]) und nach den schönen Untersuchungen von Tollens wohl allgemein durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHOH \end{array}$$

ausgedrückt wird, so lässt sich dessen Uebergang in Dichlorhydrin am einfachsten auf folgende Weise erklären:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Die symmetrische Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl. \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

müsste dann für das Dichlorhydrin Siedepunkt 176—77° angenommen werden.

Eine Stütze für letztere Auffassung schien die Angabe Buffs[2]) zu liefern, nach welcher das Dichlorhydrin von Berthelot durch Natriumamalgam in Pseudopropylalkohol übergeführt werden kann.

Nun haben aber 1871 Müller und Hübner[3]) mitgetheilt, dass das Berthelot'sche Verfahren der Dichlorhydrindarstellung durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Mischung von Eisessig und Glycerin eine beträchtliche Menge eines von 182—184° destillirenden Produktes von der Zusammensetzung des Dichlorhydrins liefere. Sie nahmen daher an, dass beide Isomere zugleich entstehen.

---

[1]) Liebigs Annal. 139. 225.

[2]) Liebigs Annal. Supplement, Band V, 251.

[3]) Annal. Liebigs 159. 168.

In derselben Abhandlung gaben sie bekannt, dass das Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin mit metallischem Natrium Allylalkohol gebe und glaubten desshalb, diesem Dichlorhydrin vom Siedepunkt 172° die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ \\ CH_2OH \end{array}$$

beilegen zu müssen.

Dem höher siedenden Isomeren müsste demnach die symmetrische Formel zugeschrieben werden, und die genannten Forscher dachten sich den Prozess seiner Bildung aus Allylalkohol auf folgender Weise in 3 Phasen verlaufend:

$$\begin{array}{lllll} & CH_2 & & CHCl & \\ & | & & | & \\ 1) & CH & + Cl_2 = & CH & + HCl \\ & | & & | & \\ & CH_2OH & & CH_2OH & \\ & CHCl & & CHCl & \\ & || & & | & \\ 2) & CH & + HCl = & CH & + H_2O \\ & | & & | & \\ & CH_2OH & & CH_2Cl & \\ & CHCl & & CH_2Cl & \\ & || & & | & \\ 3) & CH & + H_2O = & CHOH & \\ & | & & | & \\ & CH_2Cl & & CH_2Cl. & \end{array}$$

Dieser Ansicht trat bald darauf Markownikoff[1]) entgegen. Bei der Destillation des rohen Dichlorhydrin aus Glycerin erhielt derselbe »anfangs 2 Produkte bei 170—180° und bei 180—190° siedende.

Durch sehr häufig wiederholtes Destilliren konnte kein constanter Siedepunkt erhalten werden.

Aus den niedriger siedenden Antheilen konnte Verfasser einen bei 170—173° ziemlich constant siedenden

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft VI. 1210.

Antheil abscheiden. Von den Zwischenprodukten wurden Chlorbestimmungen gemacht und dadurch gefunden, dass die Siedepunktschwankungen von einer Beimengung von Acetodichlorhydrin herrührten.«

Markownikoff suchte die Constitution durch Oxydation zu ermitteln und untersuchte zuerst das Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin.

Er glaubte, dass sich Dichloraceton bilden müsse. Der Versuch schien ihm diese Annahme zu bestätigen.

»Das stechend riechende Oxydationsprodukt ging bei der Destillation grösstentheils bei der Temperatur des Dichlorhydrins über. Beim Erkalten setzten die höheren und niederen Antheile Krystalle ab, die einen stechenden Geruch besitzen und sich mit Natriumbisulfit verbinden. Die Analyse gab Zahlen, die dem Dichloraceton entsprechen.

Das Dichloraceton krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei 43° schmelzen. Die Verbindung $C_3H_4Cl_2O.SO_3NaH + 3H_2O$ ist in Wasser löslich und krystallisirt in langen 4seitigen Prismen.«

Bezüglich der Oxydation des Dichlorhydrins nach Berthelot findet sich Folgendes mitgetheilt:

»dass in dem rohen Dichlorhydrin nicht die isomere Verbindung

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

enthalten ist, dafür spricht der Umstand, dass bei der Oxydation des Dichlorhydrins von verschiedenen Siedepunkten (170 — 185) Verfasser nur das krystallinische Dichloraceton erhielt.«

Fast gleichzeitig theilte Watt[1]) seine Beobachtungen bei der Darstellung des Dichlorhydrins nach Berthelot mit; er sagt Folgendes:

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft V. 257.

»Nach öfterem Destilliren ging die Hauptmenge des Produktes bei dieser Temperatur (173—175°) über, die Fraktionen zwischen 180—190° waren sehr gering geworden und erst bei höheren Temperaturen destillirte etwas mehr. Somit war bei der befolgten Darstellungsweise eine zweite Modification in irgend erheblicher Menge nicht entstanden. Die anfänglich zwischen 182—184° überdestillirten Antheile spalteten sich in niedrig siedende und hoch siedende.«

Watt stellte auch Oxydationsversuche mit seinem Dichlorhydrin an, konnte aber kein Dichloraceton erhalten, obwohl er die Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise abänderte.

»Die Hauptmenge des Dichlorhydrins wurde in eine Säure verwandelt, welche in Eigenschaften u. s. w. mit Monochloressigsäure übereinstimmte. Auch wenn in der Weise oxydirt wurde, dass ein grosser Theil des Dichlorhydrin nur angegriffen wurde, war jene Säure entstanden.«

Zur Prüfung der verschiedenen Angaben von Hübner und Müller, Markownikoff etc. wurde ich durch Herrn Professor Erlenmeyer veranlasst, die Dichlorhydrine aus Glycerin nach Berthelot, aus Epichlorhydrin nach Reboul und aus Allylalkohol nach Tollens einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen.

In dem Nachfolgenden erlaube ich mir, die Resultate meiner Untersuchungen, soweit sie bis jetzt zum Abschlusse gebracht werden konnten, einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen.

Dichlorhydrin aus Glycerin.

Erste Darstellung.

Den Angaben von Berthelot folgend, wurde in ein Gemisch von 950 gr bei 170° entwässerten Glycerins und 600 gr Eisessig trockenes Chlorwasserstoffgass, das aus

Steinsalz und Schwefelsäure[1]) gleichzeitig in 2 Kolben entwickelt wurde, während 33 Stunden eingeleitet.

In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher zeigte sich, dass das Gas anfangs lebhaft und unter bedeutender Wärmeentwickelung absorbirt wurde. Nach Unterbrechung des Einleitens während der Nachtzeit musste aber im Wasserbade erwärmt werden, um wieder Absorption zu bewirken. Das Einleiten wurde dann noch einige Zeit fortgesetzt, als schon Chlorwasserstoffgas am Ableitungsrohr eintrat, um die Mischung im Gasstrom erkalten zu lassen. Nachdem diese dann in einem wohlverschlossenen Kolben unter öfterm Umschütteln 48 Stunden gestanden hatte, wurde die überschüssige Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen im Wasserbade verjagt, und eine Probe des Rohproduktes aus einer Retorte destillirt.

Unter allmäligem Steigen des in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometers ging von 90—120° ungefähr $^1/_3$ der ganzen Flüssigkeit über.

Das Destillat bestand der Hauptsache nach aus wässeriger Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure; es konnte daraus aber durch Neutralisation mit Soda ein schweres Oel abgeschieden werden, dessen Menge gegen 6—7 % der durch die Destillation erhaltenen Gesammtausbeute an Oel betrug.

Von 120—140° destillirte nur sehr wenig mit einem Gehalt von circa $1^1/_2$ % Oel.

Von 140—180° wurde die Destillation wieder lebhafter. Ohne dass der Quecksilberfaden irgendwo stehen blieb, war ungefähr wieder $^1/_3$ des Volumens der ursprünglichen

[1]) Henry entwickelt das Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen von roher käuflicher Salzsäure und beendet den Prozess in 8—9 Stunden; ich glaubte im vorliegenden Falle mich streng an die Vorschrift von Berthelot und Reboul halten zu müssen; letzterer hält längere Dauer der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure als wesentliches Erforderniss einer guten Ausbeute.

Flüssigkeit übergegangen. Das Destillat war ein stark nach Essigsäure riechendes, braun gefärbtes Oel.

Von 180° an war die Destillation sehr schwach geworden; die Temperatur stieg noch bis gegen 200°, um von da an wieder herabzusinken, während der braun gefärbte Rückstand heftig zu stossen begann und Nebel von Chlorwasserstoffsäure entweichen liess, wesshalb die Operation unterbrochen werden musste.

Muller und Hübner haben gleich die ganze Menge ihres Rohproduktes destillirt und dann mit Vernachlässigung der nieder siedenden Produkte aus den von 140° an erhaltenen Destillaten das Dichlorhydrin mit Soda abgeschieden.

Ich hielt es nach den Erfahrungen, die bei dem erwähnten Versuche gemacht wurden, für zweckmässiger, gleich aus dem Rohprodukt, wie man es nach der Behandlung des Glycerins mit Chlorwasserstoffsäure erhält, durch Soda das Oel abzuscheiden; dadurch wird meiner Ansicht nach ein dreifacher Vortheil erreicht.

Erstens gewinnt man die $7\frac{1}{2}$—$8\frac{1}{2}$% Oel, die in den Destillaten unter 140° enthalten sind.

Zweitens wird die Destillation durch die Verminderung der Flüssigkeitsmenge um mindestens $\frac{1}{3}$ des Volumens bedeutend erleichtert.

Drittens wird die Essigsäure, welche möglicherweise die Bildung von Acetodichlorhydrin bei der hohen Temperatur der Destillation verursachen könnte, entfernt.

Das Gewicht des durch Soda ausgeschiedenen feuchten Oeles betrug 1260 gr; an Dichlorhydrin hätten aus der angewandten Menge Glycerin 1330 gr erhalten werden sollen.

Bei der Destillation einer Probe dieses Oeles aus einem Fraktionskölbchen gingen nun bei 720 mm Druck zwei Dritttheile des Gesammtvolumens unter **180°** über und davon die Hauptmenge von **172—176°**.

Von 180° an fand auch hier wieder anscheinend Zersetzung statt; der Inhalt des Kölbchens begann stark zu

stossen; die Destillate waren braun gefärbt und zeigten deutlich den Geruch nach Essigsäure.

Es war hiernach kaum zu bezweifeln, dass die höher siedenden Produkte Acetochlorhydrin enthalten.

Da Dichlorhydrin selbst bei mehrstündigem Kochen mit Wasser bei gewöhnlichem Druck nicht zersetzt wird, so konnte man es für möglich halten, etwa vorhandenes Acetodichlorhydrin durch Kochen mit Wasser in Dichlorhydrin zu verwandeln. Es zeigte sich jedoch, dass neben Essigsäure auch sofort Chlorwasserstoffsäure abgespalten wurde, und dass der Siedepunkt der Flüssigkeit nicht erniedrigt, sondern erhöht wurde. Es wurde desshalb versucht, durch Destillation bei niedrigerem Druck eine Reinigung des Dichlorhydrins von den höher siedenden Produkten zu erreichen.

Bei einem Drucke von 370 mm destillirte anfangs mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Oel eine grössere Menge wässeriger Essigsäure, die sich bei der neutralen Reaction des angewandten Oeles nur durch Zersetzung von Acetochlorhydrin durch das vorhandene Wasser gebildet haben konnte. Zugleich schied sich dem Entweichen des Wassers nach eine grosse Menge Salz ab, das hauptsächlich aus Natriumchlorid bestand.

Sobald klare Oeltropfen am Ende des Kühlrohres erschienen, wurde die Destillation unterbrochen und der Rückstand in der Retorte durch Filtration von der Salzmasse befreit.

Bei Wiederbeginn der Destillation bei 370 mm Druck ging dann der grösste Theil des Oeles von 167—175° über. Das in das Oel eingesenkte Thermometer blieb zwischen 168—170° lange Zeit constant.

Der Rest des Oeles wurde unter gleichen Bedingungen aus einer kleineren Retorte destillirt, wobei das Thermometer bei schwacher Destillation allmälig von 175—200° stieg; erst von hier an destillirte wieder etwas mehr. Es

entwickelte sich aber soviel Chlorwasserstoffsäure, dass bei 240° die Destillation unterbrochen wurde.

Der Retortenrückstand zeigte starken Geruch nach Acrolein und gab nur wenig an Aether ab, aber die Hauptmasse löste sich im Wasser.

Es war also durch diese vorbereitende Destillation eine Spaltung des Rohöles in 2 Portionen erzielt worden:

A. Das Destillat 167—175° (Hauptprodukt), ein saures aber farbloses Oel.

B. Das Destillat von 175—240, ein gelblich gefärbtes, ebenfalls saures Oel.

Ausserdem war noch der erwähnte Vorlauf[1]) erhalten worden und ein Rückstand, der nach seinen Eigenschaften grösstentheils aus Glycerin bestand.

Vom Destillat A wurden 160 gr der fractionirten Destillation unterworfen, nachdem es mit ein paar Tropfen einer Lösung von Kaliumcarbonat neutralisirt und mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet worden war.

Schon bei der 1. Destillation konnten $^3/_4$ des Gesammtvolumens bei 720 mm. Druck (Therm. in Dampf) unter 180° aufgefangen werden, der Rest destillirte bei langsamem Steigen des Quecksilberfadens von 180—220°.

Da die aus dem vorher neutralen Oel erhaltenen Destillate alle sauer waren, wurden sie wieder auf erwähnte Weise mit Kaliumcarbonat behandelt.

Nach 4maliger Destillation ging bei 717 mm. Druck die Hauptmasse von 171 $^3/_4$—173° über, eine geringe Menge unter 171 $^3/_4$, etwas mehr von 173—190°, jedoch ohne Constanz der Temperatur.

Die Fraction 173—190° wurde mit Destillat B vereinigt und das Gemenge fractionirt. Nach 7 resp. 8maliger Destillation[2]) dieser höher siedenden Produkte waren bei

[1]) Die geringe Menge Oel, die sich daraus abscheiden liess, wurde mit Portion A vereinigt.

[2]) Die Destillation war mit einem bedeutenden Verlust der Sub-

718 mm Druck ausser geringen Mengen unter 172° folgende Quantitäten Oel aufgefangen worden:

Von 172—173— 3 gr
173—178— 9 gr
178—186— 8 gr
185—195—12 gr

Stellt man die bei der Destillation des einen Theiles von A und der ganzen Portion B gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich folgendes quantitatives Verhältniss; es waren bei 717 resp. 718 mm Druck ausser geringen Mengen unter 171 3/4 von 171 3/4—173° 90 1/2 gr
» 173 —178 9 »
» 178 —185 8 »
» 185 —195 12 » Oel destillirt.

Fraction 171 3/4—173° war ein farbloses, neutrales Oel von schwachem Geruch. Die höher siedenden Fractionen waren alle sauer und meist gelblich gefärbt. Um sie analysiren zu können, wurden sie längere Zeit neben Kaliumhydrat unter öfterem Umschütteln unter einer Glocke stehen gelassen.

Nur die Analyse der Fraction 171 3/4—173° gab Zahlen, welche mit der für Dichlorhydrin berechneten übereinstimmen (I), bei allen höher siedenden Fractionen wurde der Kohlenstoff[1]) und Wasserstoff zu hoch gefunden.

I. Fraction 171 3/4—173 : 0,4495 gr gaben 0,45725 gr CO_2 und 0,191 gr H_2O;

stanz verbunden, da sich stets eine grosse Menge Rückstände bildeten, die bei gew. Druck nicht weiter destillirt werden konnten; auch wenn die Produkte sorgfältig von Säure befreit wurden, waren bei der nächsten Destillation wieder sämmtliche Produkte sauer, Essigsäure liess sich schon durch den Geruch wahrnehmen; gegen Ende der Destillation entwickelte sich gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge.

[1]) Auch Müller und Hübner haben bei der Analyse ihres Destillates von 182—184° den Kohlenstoff zu hoch, 28,21 statt 27,90, gefunden.

II. Fraktion 178—185 : 0,395 gr gaben 0,4646 gr CO_2 und 0,181 gr H_2O;

III. Fraktion 185—195 : 0,1437 gr gaben 0,1779 gr CO_2 und 0,0662 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_3H_6OCl_2$	I	II	III
C 27,90	27,75	32,07	33,77
H 4,65	4,72	5,09	5,11
Cl 55,03	—	—	—
O 12,42	—	—	—
100,00			

Die Destillation des zweiten Theils von A (220 gr) ergab ähnliche Resultate wie die des ersten Theils.

Es wurde auch hier beobachtet, dass die anfangs von 173—190° destillirenden Produkte bei weiterer Destillation sich in nieder siedende und höher siedende spalteten. Quantitativ vertheilten sich die durch 5- resp. 6malige Destillation erhaltenen Produkte auf die verschiedenen Temperaturgrade folgendermassen: [1])

Unter	172° destillirten	3 gr
Von	172—173½	120 gr
„	173½—176	37 gr
„	176—179	6 gr
„	179—190	2 gr
„	190—205	6 gr.

Der Barometerstand schwankte von 703—720 mm.

Nur Fraktion 172—173½ zeigte neutrale Reaction und gab bei der Analyse stimmende Zahlen. Die höher siedenden Fraktionen waren alle sauer und gaben bei der Analyse einen zu hohen C und H Gehalt.

[1]) Die Spaltung der verschiedenen Produkte ging hier nicht in so rascher und scharfer Weise vor sich wie bei der Destillation des 1. Theils von A. Ich glaube, dies dem Umstand zuschreiben zu müssen, dass bei der Destillation des 1. Theils von A ein nach Miller (Liebigs Annal. 188. 205) abgeändertes Fractionskölbchen verwendet wurde.

I. Fraktion 172—173½ : 0,3015 gr Substanz gaben 0,3093 gr CO_2 und 0,1353 gr H_2O;

II. Fraktion 173½—176 : 0,379 gr gaben 0,3974 gr CO_2 und 0,1718 gr H_2O;

III. Fraktion 179—190 : 0,2563 gr gaben 0,2796 gr CO_2 und 0,1205 gr H_2O;

IV. Fraktion 190—205 : 0,18 gr gaben 0,212 gr CO_2 und 0,085 gr H_2O.

Daraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

Berechnet für	Gefunden:			
$C_3H_6OCl_2$	I	II	III	IV
C 27,90	27,97 %	28,60	29,76	32,17
H 4,65	4,97 %	5,03	5,22	5,24
Cl 55,03	—	—	—	—
O 12,42	—	—	—	—
100,00				

Von der ganzen Menge des Rohproduktes, das nun bis auf den letzten Tropfen der sorgfältigsten Destillation unterworfen worden war, konnten also von **175—185°** d. i. innerhalb der Temperatur-Grenzen des höher siedenden Isomeren nur **16** gr aufgefangen werden, während **215** gr unter **175°** und 15 gr von 185—205° destillirten.

Da ein solches Resultat nicht im Einklange mit den Angaben von Müller u. Hübner, und Markownikoff stand, so schien es zur Beseitigung aller Zweifel geboten, auch die Produkte einer zweiten Darstellung zu untersuchen.

Zweite Darstellung.

Bei Verwendung von 1450 gr Glycerin und 920 gr Eisessig wurden nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoffgas durch Soda 2068 gr Rohöl abgeschieden; aus der angewandten Menge Glycerin sollten der Theorie nach 2033 gr Dichlorhydrin gebildet werden.

Von dem Rohöl wurden 1480 gr der Destillation bei einem Druck von 257 mm unterworfen.

Es ging zunächst ein Verlauf von 100 gr zwischen 80—151° (Thermometer in der Flüssigkeit) über.

Als sich am Ende des Kühlrohrs klare Oeltropfen zeigten, wurde der Retorten-Inhalt durch Filtration von der Salzmenge befreit.

Die weitere Destillation ergab bei 257 mm Druck folgende Produkte:

A. Ein Destillat von 151—163°, ein farbloses Oel — 810 gr — von saurer Reaktion und spez. Gewicht 1,335. Das in die Flüssigkeit gesenkte Thermometer blieb zwischen 158—160° lange Zeit constant. Als die übergehenden Tropfen untersanken, also höheres spez. Gewicht zeigten, wurde bei 163° die Vorlage gewechselt.

B. Ein Destillat von 163—180°, ein farbloses neutrales Oel — 320 gr — vom spez. Gew. 1,340.

Der noch bleibende Rest wurde aus einer kleineren Retorte unter gleichen Bedingungen destillirt.

C. Destillat von 180—200°, ein neutrales farbloses Oel — 90 gr — vom spez. Gew. 1,308.

D. Destillat 200—240°, ein neutrales Oel, schwach gelblich gefärbt, etwas nach Acrolein riechend, spez. Gewicht 1,245. (30 gr.) Da sich bei 240° Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und Acrolein entwickelten, wurde die Destillation unterbrochen; der Rückstand bestand grösstentheils aus Glycerin und wog 39 gr.

Nach dem spez. Gewicht sind nur Destillat A und B

als Dichlorhydrin anzusehen; es ist nemlich das spezifische Gewicht des Dichlorhydrin

1) aus Glycerin:

nach Berthelot	1,37	
» Patschke	1,366	bei 17,5°
» Watt	1,367	» 19°
ich fand es zu	1,3805	» 0°

2) aus Epichlorhydrin und Chlorwasserstoffsäure:

nach Patschke	1,366	bei 17,5°
» Markownikoff	1,383	» 19°
ich fand es zu	1,3835	» 0°

3) aus Allylalkohol und Chlor:

nach Tollens	1,3799	bei 0°
» »	1,3681	» 11°
ich fand es zu	1,3715	» 0°

4) aus Allylchlorür und unterchloriger Säure:

nach Gegerfelt	1,355	bei 17,5°
» Henry	1,369	» 9°

Dagegen beträgt das spezifische Gewicht des Acetodichlorhydrins:

nach Truchot[1]) 1,283 bei 11°.

Das höher siedende Isomere musste also, wenn es überhaupt gebildet worden, jedenfalls in dem Destillate B enthalten sein. Es würden daher vom Destillat B sämmtliche 320 gr, von Destillat A nur 380 gr, also im Ganzen 700 gr der fractionirten Destillation unterworfen.

Nach 5- resp. 6maliger Destillation der verschiedenen Produkte, ergab sich folgendes quantitatives Verhältniss:

Bei einer Temperatur unter 172° waren 35 gr Oel

von 172	—773½°	347 gr Oel	
» 173½	—176°	43 » »	
» 176	—182°	82 » »	
» 182	—192°	29 » »	
» 192	—218°	20 » »	destillirt.

[1]) Liebigs Annal. 138. 298.

Der Barometerstand schwankte zwischen 718—725 mm.

Das fortwährende Steigen des Quecksilberfadens von 173½° an schien zwar darauf hinzudeuten, dass die über 173½° und namentlich die von 176—182° destillirten Produkte keine einheitliche Substanz sondern ein Gemenge seien, welches sich noch weiter trennen lassen musste; aber da die Destillation namentlich bei den höher siedenden Produkten stets mit bedeutendem Substanzverlust verbunden ist, so wurde dieselbe nicht weiter fortgesetzt, damit eine genügende Menge dieser höher siedenden Produkte zu weiterer Untersuchung zur Verfügung stand [1]).

Die ausgeführten Analysen bestätigten die schon bei der 1. Darstellung gemachte Beobachtung, dass mit Erhöhung des Siedepunktes der Kohlenstoffgehalt zu, dagegen der Gehalt an Chlor abnimmt.

[1]) Die noch übrigen Destillate C und D aus deren spezifischem Gewicht sich schon entnehmen liess, dass sie kein reines Dichlorhydrin, sondern ein Gemenge desselben mit anderen Körpern seien, wurden für sich aus einer Retorte destillirt. Nach je zweimaliger Destillation der verschiedenen Produkte bei 720 mm Druck war das quantitative Ergebniss Folgendes:

Ausser ein paar Tropfen unter 171° waren

von 171—179° 13 gr
» 179—191° 27 »
» 191—215° 28 »
» 215—225° 30 » destillirt.

Das Thermometer stieg hiebei allmälig bis gegen 195°, von 195—200° und ebenso von 220—223° blieb es einige Zeit constant, ohne dass jedoch ein bestimmter Siedepunkt zu fixiren war.

Die Destillate zeigten alle den Geruch nach Essigsäure in deutlicher Weise. In der Retorte blieb jedesmal ein bedeutender Rückstand von Glycerin und chlorhaltigen Condensationsprodukten. Eine spez. Gewichtsbestimmung der Fraction 179—191° zeigte, dass dieselbe kein reines Dichlorhydrin sondern ein Gemenge desselben mit höher siedenden Produkten sei. Ich fand dasselbe nemlich zu

1,3528 bei 0°,

während ich das des Dichlorhydrins

aus Glycerin zu 1,3805

aus Allylalkohol und Chlor zu 1,3715 bei 0° gefunden hatte.

I. Fraktion 172—173½ : 0,1307 gr gaben 0,1332 gr CO_2 und 0,0562 gr Wasser.

II. Fraktion 173½ – 176 : 0,1815 gr gaben 0,1902 gr CO_2 und 0,0839 gr H_2O.

III. Fraktion 176—182 : 0,1461 gr gaben 0,1577 gr CO_2 und 0,0719 gr H_2O. — 0,2505 gr gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,5337 gr AgCl.

IV. Fraktion 182—194 : 1) 0,144 gr gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,2796 gr AgCl, 2) 0,278 gr gaben 0,5381 gr AgCl nach Carius.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_3H_6OCl_2$	I	II	III	IV	
				1	2
C 27,90	27,79	28,58	29,34	—	—
H 4,65	4,77	5,12	5,40	—	—
Cl 55,03	—	—	52,69	47,91	47,89
O 12,42	—	—	—	—	—
100,00					

Das Ergebniss dieser zweiten Darstellung ist auch bezüglich der quantitativen Vertheilung der Destillationsprodukte auf die verschiedenen Temperaturgrade mit den bei der ersten Darstellung gewonnenen Resultaten übereinstimmend, wenn man berücksichtigt, dass bei diesem zweiten Versuch hauptsächlich nur höher siedende Produkte destillirt wurden.

Es wurden nemlich **425** gr unter **176°** aufgefangen, dagegen von **176—182°** nur **82** gr, von diesen 82 gr treffen aber höchstens ⅓ also gegen 27 gr auf 180—182° d. i. dem Siedepunkt des isomeren Dichlorhydrin.

Nach dem spezifischen Gewicht und den analythischen Resultaten ist die zwischen 176—182° destillirte Fraktion aber kein reines Dichlorhydrin sondern ein Gemenge, nach den Analysen wohl hauptsächlich kohlenstoffreicherer und chlorärmerer Verbindungen und Dichlorhydrin. Da sich

der letztere Gemengtheil nicht rein gewinnen lässt, so bleibt die Frage vorderhand noch offen, ob er identisch oder isomer ist mit dem bei 172—173° destillirenden Dichlorhydrin.

Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin.

Zur Darstellung des Epichlorhydrins benützte ich die im hiesigen Laboratorium gebräuchliche Methode, nach welcher das durch Soda abgeschiedene rohe Dichlorhydrin durch eine concentrirte Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat zersetzt wurde.

Es ist dabei wesentlich, dass man das Alkali in kleinen Portionen einträgt, indem man das Reaktionsgefäss fortwährend gut mit Wasser kühlt und eine neue Portion Alkali erst zufügt, wenn das Gemisch vollständig erkaltet ist.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhielt ich aus 400 gr rohen Dichlorhydrin zwischen 130—150 gr Epichlorhydrin, das nach zweimaliger Destillation grösstentheils von 115—117° überging.

Viel geeigneter ist es, das bei niederem Druck unter 180° destillirte Produkt zu verwenden, wobei man eine Ausbeute von 70—80% erhält. Lässt man die angegebenen Vorsichtsmassregeln ausser Acht, so sinkt die Ausbeute bedeutend. Als einmal versuchsweise nach Zusatz des Alkalihydrats erwärmt[1]) wurde, konnte fast kein Epichlorhydrin mehr nachgewiesen werden.

Die Analyse des Epichlorhydrin vom Siedep. 115—117° bei 718 mm Druck, gab folgende Zahlen:

0,4455 gr Substanz gaben 0,6277 gr CO_2 und 0,2277 gr H_2O.

[1]) Vergl. Claus Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 10. 557.

Berechnet für C_3H_5OCl	Gefunden:
C 38,91	38,65
H 5,41	5,68
Cl 38,38	—
O 17,30	—
100,00	

Zur Ueberführung in Dichlorhydrin wurde zuerst concentrirte Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen unter Abkühlen des Reaktionskolbens eingetragen, dann anfangs unter Abkühlen, zuletzt unter Erwärmen im Wasserbade gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das Oel wurde mit Soda abgeschieden, in der Bürette getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Das so erhaltene Produkt ging schon nach dreimaliger Destillation von 172—172½° bei 717—718 mm Druck constant über; unter 172° destillirte eine geringe Menge nach Epichlorhydrin riechenden Oeles, über 172½° wurden nur mehr ein paar Tropfen erhalten, und bei 175° war das Kölbchen trocken.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,4555 gr Substanz gaben 0,46425 gr CO_2 und 0,203 gr H_2O.

Berechnet für $C_3H_6OCl_2$	Gefunden:
C 27,90	27,79
H 4,65	4,88
Cl 55,03	—
O 12,42	—
100,00	

Das Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin stellt, wie das aus Glycerin erhaltene, eine neutrale, farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche dar und einen Siedepunkt von 172—172½° unter 718 mm Druck.

Das spezifische Gewicht des ersteren fand ich zu 1,3835, des aus Glycerin zu 1,3805 bei 0°. Patschke

gibt für beide Dichlorhydren ein spezifisches Gewicht 1,366 bei 17° an. Markownikoff fand für das aus Epichlorhydrin 1,383 bei 19°.

Da auch die Siedepunkte übereinstimmen, so kann wohl kein Zweifel an die Identität der beiden Verbindungen sein.

Oxydation des Dichlorhydrins vom Siedepunkt 172—173°.

Nach Markownikoff geht das Dichlorhydrin vom Siedepunkt 171° bei der Oxydation mit Chromsäuremischung in Dichloraceton über nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_2Cl \end{array} + O = \begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O$$

Da weder Watt noch Claus und Nahmacher[1]) bei der Oxydation des Dichlorhydrins vom Siedepunkt 172—173° die von Markownikoff angegebenen Resultate erhalten konnten, habe ich folgende Versuche ausgeführt:

I. Versuch. 26 gr Dichlorhydrin wurden mit einem Oxydationsgemisch von 20 gr gröblich gepulvertem Kaliumbichromat, 26 gr Schwefelsäure und soviel Wasser, dass eine 15prozentige Bichromatlösung zur Anwendung kam. in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler zusammengebracht; ein mit dem Kühler verbundenes Gasleitungsrohr führte in ein mit Barytwasser gefülltes Kölbchen.

Bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade färbte sich das Gemisch bald grün; zugleich entstand im Barytwasser ein starker Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Nach 2½ Stunden war alle Chromsäure reduzirt; der Kolbeninhalt zeigte stechenden Geruch und eine Probe

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 5. 355.

desselben gab mit Silberlösung einen beträchtlichen Niederschlag von Chlorsilber.

Diese Bildung von CO_2 und HCl liess also schon erkennen, dass eine weiter gehende Zersetzung stattgefunden hatte.

Bei der Destillation des Oxydationsgemisches ging anfangs ein öliger Körper über nebst einer wässrigen sauren Flüssigkeit. Leider sprang, nachdem ungefähr zwei Drittheile abdestillirt waren, die Retorte. Aus der geringen Menge des Rückstandes, die noch gerettet wurde, konnten durch Ausschütteln mit Aether stechend riechende Krystalle von sauren Eigenschaften erhalten werden, die einen Schmelzpunkt von $61—61\frac{1}{2}^0$ besassen; zur weiteren Untersuchung war die Menge nicht ausreichend.

Im Destillate, das keinen charakteristischen Geruch zeigte, wurde das Oel in der Bürette von der leichteren wässrigen Flüssigkeit getrennt. Aus letzterer wurden durch Ausziehen mit Aether und Neutralisiren des erhaltenen öligen Aetherauszugs mit krystallisirtem Natriumcarbonat noch geringe Mengen Oel abgeschieden, die mit der Hauptportion vereinigt und zunächst in eine Kältemischung von -15^0 gestellt wurden.

Da hiebei keine krystallinische Ausscheidung sich zeigte, wurde das Oel mit einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von Mononatriumsulfit zusammengebracht.

Aber weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim gelinden Erwärmen im Wasserbad, konnte eine krystallinische Ausscheidung oder eine Abnahme des Volumens der Oelschichte wahrgenommen werden.

Oel und Lösung wurden daher in der Bürette getrennt.

Das Gewicht des Oeles betrug 14 gr; eine Probe desselben wurde mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat versetzt; es schied sich Kaliumchlorid ab und bildete sich Epichlorhydrin, welches sich an dem Geruch erkennen liess; es konnte daher das Oel nur unverändertes Dichlorhydrin sein.

Die Natriumsulfitlösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Aus dem Destillationsrückstand konnte keine organische Substanz erhalten werden; aus dem Destillat liess sich durch Ausschütteln mit Aether eine geringe Menge eines geruchlosen Oeles gewinnen, das weder beim Abkühlen noch beim Stehen über Schwefelsäure Neigung zum Krystallisiren zeigte; mit concentrirter Kalilauge bildete sich auch hieraus Kaliumchlorid und Epichlorhydrin. Es war also auch dieses Oel kein Dichloraceton, sondern nur Dichlorhydrin, das sich in der Mononatriumsulfitlösung gelöst hatte.

Wie oben erwähnt, war aus den wässrigen Destillaten des Oxydationsgemisches durch Aether eine saure Flüssigkeit erhalten worden, die mit Natriumcarbonat neutralisirt wurde. Die Lösung dieses Natronsalzes wurde nun nach der Entfernung des ausgeschiedenen Oeles mit Schwefelsäure zersetzt und wieder mit Aether ausgezogen. Es konnte aber nur eine geringe Menge Oel erhalten werden, das seinen Eigenschaften nach Dichlorhydrin war. Eine organische Säure liess sich nicht nachweisen; die saure Reaction wurde durch beigemengte Chlorwasserstoffsäure veranlasst.

Es war also bei dem vorliegenden Versuche kein Dichloraceton erhalten worden; sondern dasselbe wurde sofort unter Bildung von CO_2 und HCl zu einer Säure oxydirt vom Schmelzpunkte 61—61½° (dem Schmelzpunkte nach wohl Monochloressigsäure). Der grösste Theil des Oels war unangegriffen geblieben und wurde zu einem weiteren Versuche verwendet.

II. Versuch: Auf 10 gr Oel wurde diessmal ein Ueberschuss des Oxydationsmittels 20 gr Kaliumbichromat und 26 gr Schwefelsäure verwendet. Die Concentration der Lösung war dieselbe wie beim vorigen Versuche, auch die Erscheinungen die gleichen, wie oben. Das Oxydations-

gemisch wurde nach dem Verdünnen mit Wasser direkt mit Aether ausgezogen.

Der nach Abdestilliren des Aethers gebliebene Rückstand, eine saure ölige Flüssigkeit von stechendem Geruche, wurde mit Sodalösung neutralisirt; es schied sich hiebei etwas Oel ab, während der stechende Geruch verschwand.

Das ungelöste Oel war nach seinem Verhalten beim Abkühlen gegen Mononatriumsulfit und Kaliumhydrat nur unverändertes Dichlorhydrin.

Die Lösung des Natronsalzes wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Der nach Abdestilliren des Aethers gebliebene Rückstand besass ölige Consistenz und einen stechenden Geruch; nach dreitägigem Stehen über Schwefelsäure erstarrte er zu einer krystallinischen Masse. Die Krystallmasse wurde durch Ausziehen mit Aether von noch beigemengtem anorganischen Salz getrennt. Bei langsamem Verdunsten des Aethers blieben rhombische Krystalle von Monochloressigsäure zurück, die aber einen zu niederen Schmelzpunkt von 53—55° zeigten.

Zur weiteren Reinigung wurden dieselben destillirt.

Bei 706 mm Druck ging zuerst von 165° an etwas Dichlorhydrin über — bei 177° erstarrten die übergehenden Tropfen im Retortenhalse. Die Hauptmasse destillirte von 181—183° und erstarrte sofort zu theils tafelförmigen, theils nadelförmigen Krystallen, die nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier aus Aether umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise wurden rhombische Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt jetzt bei 61 ½° lag; die Analyse einer über Schwefelsäure getrockneten Portion ergab für Monochloressigsäure stimmende Zahlen:

0,171 gr gaben 0,1595 gr CO_2 und 0,05625 gr H_2O.
0,235 gr gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk
0,3597 gr AgCl.

Berechnet für $C_2O_2ClH_2$		Gefunden:	
C	25,39	C	25,47
H	3,28	H	3,65
Cl	37,67	Cl	37,70
O	33,66		—
	100,00		

Die Menge der Monchloressigsäure betrug, soweit eine quantitative Bestimmung möglich war, etwas über 3 gr, während über 4 gr Dichlorhydrin unangegriffen geblieben waren.

Während des Verlaufes der Oxydation zeigte das Oxydationsgemisch bei beiden Versuchen einen sehr scharfen, auf die Augen wirkenden Geruch, der aber bis Schluss der Operation verschwunden war. Es muss daher angenommen werden, dass sich zuerst wirklich Dichloraceton gebildet hatte; dass dieses dem Angriff des Sauerstoffs viel weniger Widerstand entgegen setzte, als das unveränderte Dichlorhydrin und daher im Moment seiner Bildung sich in Monochloressigsäure, CO_2 und HCl spaltete.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\text{) } \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CHOH\\|\\CH_2Cl\end{array} + O = \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CO\\|\\CH_2Cl\end{array} + H_2O$$

$$\text{) } \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CO\\|\\CH_2Cl\end{array} + 3O + H_2O = \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\COOH\end{array} + CO_2 + HC + H_2O$$

Aus einem derartigen Verlauf des Prozesses erklärt sich auch, warum bei Anwendung der zur Bildung von Dichloraceton gerade entsprechenden Menge Chromsäure

stets gegen drei Viertheile des Oeles unverändert wieder erhalten wurden, was auch die folgenden Versuche bestätigen.

III. Versuch. Es sollte hier durch Anwendung von Dichlorhydrin in gelöstem Zustande der Angriff des Oxydationsmittels erleichtert, und anderseits durch Vermeidung jeder Temperaturerhöhung eine weitere Oxydation des gebildeten Dichloraceton möglichst verhindert werden. Zur Lösung des Dichlorhydrins wurde Eisessig angewendet, Oxydationsmittel war in Eisessig gelöste Chromsäure.

Die Ausführung geschah in folgender Weise:

In einem Kolben, der mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen war, wurde die Lösung von 40 gr Dichlorhydrin gebracht. Durch die eine Bohrung des Korkes ging eine Kugelhahnbürette, um die Chromsäurelösung zufliessen zu lassen, durch die zweite ein Gasleitungsrohr, welches in ein mit Barytwasser gefülltes, von der Luft abgesperrtes Kölbchen führte.

Die Chromsäurelösung (21 gr CrO_3 enthaltend) tropfte langsam zu dem Dichlorhydrin. Jeder einfallende Tropfen färbte sich anfangs grün; im Barytwasser entstand sofort Trübung und im Reaktionsgemisch liess sich Chlorwasserstoffsäure nachweisen. Eine zugleich auftretende Temperaturerhöhung wurde durch öfteres Unterbrechen des Zuflusses möglichst verhindert.

Später ging die Einwirkung langsamer, jedoch unter beständiger Entwickelung von CO_2 vor sich. Die Chromsäure war erst nach 12 Tagen vollständig reduzirt, obwohl schon nach 6 Tagen die ganze Menge derselben zugesetzt war. Der angreifende Geruch, der sich auch hier im Verlauf des Prozesses bemerkbar machte, war zuletzt fast ganz verschwunden.

Alle Erscheinungen deuteten also darauf hin, dass der Prozess vollständig im Sinne der oben erwähnten Gleichung

verlaufen war, trotzdem wurde alles versucht, um allenfalls vorhandenes Dichloraceton nachzuweisen.

Das Oxydationsgemisch wurde wie vorher nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgezogen; der nach Abdestilliren derselben zurückgebliebene Rückstand wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt.

Das hiebei abgeschiedene Oel, dessen Gewicht gegen 23 gr betrug, verhielt sich beim Abkühlen und gegen Mononatriumsulfitlösung ebenso indifferent, wie das, welches bei den früheren Versuchen auf gleiche Weise erhalten worden war. Es wurde daher von der Mononatriumsulfitlösung getrennt, mit etwas Wasser von anhängender Salzlösung befreit und nach Abscheidung des Wassers in der Bürette mit Chlorcalcium getrocknet. Bei 280 mm Druck destillirte fast die ganze Menge (20 gr) von 158—165°, welche bei weiterer Destillation bei gewöhnlichem Drucke fast vollständig von 171½—173½°, dem Siedepunkt des Dichlorhydrins, überging. Die Bildung von KCl und Epichlorhydrin beim Zusammenbringen des Oels mit Kaliumhydrat lassen keinen Zweifel, dass dieses Oel auch hier nur unverändertes Dichlorhydrin war.

Das durch Ausziehen mit Aether aus der Natriumsalzlösung noch gewonnene Oel zeigte ebenfalls alle Eigenschaften des Dichlorhydrins.

Die Natriumsalzlösung selbst wurde nicht weiter untersucht, da die grosse Menge der vorhandenen Essigsäure den Nachweis der Monochloressigsäure gestattete.

IV. Versuch. Zu diesem Versuche wurde eine Portion des Oels genommen, welches bei der zweiten Darstellung des Dichlorhydrins bei 257 mm Druck von 151 bis 163° überdestillirt war, also noch höher siedende Produkte enthielt; es sollte hiebei gesehen werden, ob die Gegenwart von Acetochlorhydrinen vielleicht den Angriff

des Oxydationsmittels erleichtert; ausserdem konnte man hoffen, hiebei einige Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die isomere Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

wirklich in dem Rohdichlorhydrin enthalten sei, zu gewinnen.

Die Ausführung geschah in folgender Weise:

50 gr dieses Dichlorhydrins wurden mit einem Oxydationsgemisch von 40 gr Kaliumbichromat, 60 gr Schwefelsäure und der zur Bildung einer 15% Bichromatlösung nöthigen Menge Wasser in einem Kolben zusammengebracht, der mit einem Kölbchen mit Barytwasser in Verbindung stand; letzteres war mit einem doppelt durchbohrten Korke geschlossen, durch die eine Bohrung ging das Gasleitungsrohr, durch die zweite ein Kaliröhrchen, um den Zutritt des CO_2 der Luft zu verhindern. Das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln, bei gewöhnlicher Sommertemperatur (19—22°) stehen gelassen. Nach Verlauf von ca. 2 Stunden war eine Einwirkung wahrzunehmen; im Oxydationsgemisch entwickelten sich Gasbläschen und im Barytwasser entstand Trübung und bald ein beträchtlicher Niederschlag.

Die Oxydation, während deren ganzen Verlauf auch hier die Kohlensäure-Entwicklung fortdauerte, war nach 10 Tagen beendet. Die übrigen Erscheinungen waren die gleichen, wie bei den früheren Versuchen.

Das grün gefärbte Oxydationsgemisch besass den Geruch der Monochloressigsäure. Bei der Destillation ging anfangs Oel über, zugleich und später allein eine wässrige, saure Flüssigkeit. Als eine Probe des Destillates an Aether kein Oel mehr abgab, wurde die Destillation beendet.

Im Destillat wurde Oel und wässrige Flüssigkeit, ganz wie beim ersten Versuch behandelt. Es konnte nichts anderes aufgefunden werden, als unverändertes Dichlorhydrin (32 gr); ausserdem liess sich Essigsäure darin nachweisen, deren Gegenwart leicht erklärlich war, da dieselbe in freiem Zustand und auch in Form von Acetochlorhydrin bereits in dem angewandten Oel vorhanden war. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgezogen und so nach Abdestilliren des Aethers ein öliger Rückstand erhalten, der zwar schwachen Geruch nach Monochloressigsäure zeigte, aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Bei der Destillation desselben destillirte die Hauptmasse von 140—180° ziemlich gleichmässig, von 180° an entwickelte sich HCl, und blieb ein dicklicher, braun gefärbter Rückstand im Retörtchen zurück.

Die öligen Destillate wurden in der Wärme mit Bleioxyd gesättigt und vom überschüssigen Bleioxyd abfiltrirt. Im Filtrat schied sich ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Bleisalz ab. Zwei Bleibestimmungen ergaben 54,78 und 55,03% Blei; es konnte daher kaum ein Zweifel bestehen, dass ein Gemenge von monochloressig saurem Blei und glycolsaurem Blei vorlag, ersteres Salz enthält 52,53, letzteres 58,09% Blei.

Die Glycolsäure war jedenfalls aus der bei der Oxydation gebildeten Monochloressigsäure bei der Destillation des Oxydationsgemisches nach folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + HCl$$

Im Destillationsrückstand hatte sich beim Erkalten am Rande eine geringe Menge nadelförmiger Kryställchen gebildet, die einen Schmelzpunkt von 59° besassen, also unreine Monochloressigsäure waren. Der Rest war ein

dickliches, stark braun gefärbtes Oel, welches in Wasser und Aether sich nur wenig löste; zur weitern Untersuchung war die Menge zu gering.

Möglicherweise hatte sich durch Ueberhitzen aus der Monochloressigsäure Glycolid nach folgender Formel gebildet:

$$2\ \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} - 2HCl = \begin{matrix} H_2C—O—CO \\ | \quad\quad | \\ OC—O—CH_2 \end{matrix}$$

V. Versuch: Es wurden hier wieder 20 gr des reinen, analysirten Produktes vom Siedepunkt 172—173° verwendet. Oxydationsmittel war wieder eine 15% Kaliumbichromatlösung (16 gr Bichromat und 24 gr Schwefelsäure enthaltend).

Die Oxydation ging bei gewöhnlicher Temperatur vor sich (diessmal 12—15°) und war nach circa 12 Tagen beendet.

Das Auftreten von CO_2 und HCl wurde ganz wie früher beobachtet.

Das grün gefärbte Oxydationsgemisch wurde direkt mit Aether ausgezogen und der nach Abdestilliren des Aethers gebliebene saure Rückstand von der Consistenz des Dichlorhydrins, der deutlich den Geruch der Monochloressigsäure zeigte, sofort destillirt.

Ausser einer geringen Menge von 165—172° destillirte die Hauptmasse von 172—177°, eine kleine Menge ging noch von 177—185° unter fortwährendem Steigen des in den Dampf gesenkten Thermometers über. Im Kölbchen blieb ein dicklicher Rückstand, aus dem sich beim Erkalten eine geringe Menge Krystalle von Monochloressigsäure bildeten.

Die sämmtlichen Destillate wurden andauernd einer Wintertemperatur von — 10 bis — 18° ausgesetzt, ohne dass krystallinische Ausscheidung eintrat.

Das Oel wurde darauf mit einer Lösung von Natriumcarbonat neutralisirt und der ungelöste Theil desselben von der Salzlösung getrennt. Weitere Mengen Oeles wurden durch Ausziehen der Salzlösung mit Aether erhalten und mit der Hauptportion vereinigt.

Dieses Oel war seinen Eigenschaften nach nur unverändertes Dichlorhydrin; das Gewicht desselben betrug gegen 14 gr.

Die Natronsalzlösung gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether wieder Monochloressigsaure, welche durch Krystallform, Schmelzpunkt etc. nachgewiesen werden konnte.

Nach den Resultaten der hier mitgetheilten Versuche und den bereits angeführten Angaben von Watt und Claus und Nahmacher kann wohl nicht mehr angenommen werden, dass die Gewinnung einer grösseren Menge Dichloraceton durch Oxydation des Dichlorhydrin aus Glycerin mit Chromsäurelösung möglich sei. Die Angaben von Markownikoff:

> »dass in dem Dichlorhydrin (aus Glycerin) nicht die isomere Verbindung: $CHCl_2 — CHOH — CH_3$ enthalten sei, dafür spricht der Umstand, dass bei Oxydation des Dichlorhydrins von verschiedenen Siedepunkten (171—185°) nur das krystallinische Dichloraceton erhalten wurde«

beruhen daher jedenfalls auf einer Verwechselung mit Monochloressigsäure.

Inwieweit die Angaben von Markownikoff über das Dichloraceton, welches er durch Oxydation des Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin erhalten haben will, und die Angaben von Glutz [1]) und Fischer über das »symmetrische Dichloraceton« richtig sind, lässt sich vorläufig nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Es ist aber sehr bemerkens-

[1]) Journal für prakt. Chemie. Neue Folge IV. 55.

werth, dass dieses Dichloraceton von Ersterem als rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 43—44°, von Letzterem als eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 171—172° beschrieben wird. Im Zusammenhalt mit den von mir gemachten Erfahrungen kann man daher kaum mehr daran zweifeln, dass das Dichloraceton von Markownikoff nicht ganz reine Monochloressigsäure [1]) und das Dichloraceton von Glutz und Fischer unverändertes Dichlorhydrin gewesen ist.

Einwirkung von Wasserstoff auf Dichlorhydrin vom Siedepunkt 172—173°.

Nach Buff geht Dichlorhydrin aus Glycerin, bei Behandlung mit Natrium-Amalgam, nach folgender Gleichung in Pseudopropylalkohol über:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\ HCl$$

Die wenig günstigen Resultate bei der Oxydation veranlassten mich, diese Angabe Buffs nochmals zu prüfen:

25 gr Dichlorhydrin (aus Glycerin vom Siedepunkt 172—173°) wurden in gewaschenem, noch feuchtem Aether gelöst, der mit Kalilauge und Jod keine Jodoform-Reaktion mehr zeigte, und 630 gr dreiprozentigen Natriumamalgam's allmälig eingetragen. Die Zersetzung desselben wurde durch öfteren Zusatz von Wasser in Gang erhalten.

Nachdem alles Amalgam zersetzt war, wurde die ätherische Schichte von der alkalischen Flüssigkeit getrennt

[1]) Auch Gal gibt den Schmelzpunkt der Monochloressigsäure zu 45° an, und, wie ich selbst beobachtete, drücken geringe Verunreinigungen denselben bedeutend herab.

und destillirt. Es ging zuerst Aether über, dann folgte eine wässerige Flüssigkeit mit öligen Tropfen bis gegen 110°, von 110—120° destillirte fast reines Epichlorhydrin, dann stieg das Thermometer bis gegen 165°; jetzt begann unverändertes Dichlorhydrin überzugehen und bei 180° war die Destillation beendet. Im Kölbchen war eine geringe Menge Glycerin und chlorhaltiger Condensationsprodukte zurückgeblieben, die einen reizenden, dem Acrolein ähnlichen Geruch besassen.

Die ätherischen Destillate wurden mit Wasser geschüttelt und die wässerige Schichte in der Bürette vom Aether getrennt.

Durch Kaliumcarbonat liess sich daraus eine leichte Schichte abscheiden, welche den Geruch des Propylalkohols besass. Aus den oben erwähnten wässerigen Destillaten unter 110° konnte ebenfalls eine geringe Menge alkoholartiger Flüssigkeit abgeschieden werden, die mit der Hauptportion vereinigt wurde.

Bei der Destillation derselben ging ausser ein paar Tropfen Aether die Hauptmasse von 77—90° über, später destillirte etwas Epichlorhydrin.

Bei nochmaliger Destillation der Portion 77—90° destillirte die Hauptmenge von 80—85°. Dem Geruch und dem Siedepunkte nach liess sich mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass dieses Destillat Pseudopropylalkohol war, dessen Siedepunkt bei 85° liegt; zu weiterer Untersuchung war die Menge zu gering.

Die Hauptmenge des Dichlorhydrins war theils unverändert geblieben, theils in Epichlorhydrin übergegangen, eine Beobachtung, die schon früher von Lourenco[1]) gemacht worden war.

[1]) Liebigs Annal. 120. 92.

Wenn man nun bedenkt, dass nach den Versuchen von Tollens und Münder[1]) auch das Dichlorhydrin vom Siedepunkt 180—182° durch Alkalien leicht in Epichlorhydrin übergeht, und anderseits berücksichtigt, dass das Epichlorhydrin nach Buff[2]) durch Wasserstoff aus Natriumamalgam in Pseudopropylalkohol übergeführt werden kann, so kann die Bildung dieses Alkohols nur dann entscheidend für die Constitution des angewandten Dichlorhydrins sein, wenn jede Bildung von Epichlorhydrin ausgeschlossen ist.

Es wurden darüber verschiedene Versuche ausgeführt, ohne dass dieser Zweck erreicht werden konnte. Zunächst schien es möglich, die Bildung von Epichlorhydrin dadurch verhindern zu können, dass man die Einwirkung des Natriumamalgams in einem langsamen CO_2 Strom vor sich gehen liess. Aber der Versuch ergab, dass von 26 gr Dichlorhydrin 9 gr in Epichlorhydrin übergegangen waren; der Rest war theils unverändert erhalten, theils im Condensationsprodukte verwandelt worden. Pseudopropylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden.

Von gleich ungünstigem Resultate war ein weiterer Versuch, bei welchem tropfenweise Schwefelsäure zu dem Gemische von in Aether gelöstem Dichlorhydrin und Natriumamalgam gesetzt wurde.

Das Gemisch befand sich in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke; durch die eine Bohrung desselben ging eine Kugelhahnbürette, um die Schwefelsäure zufliessen zu lassen, durch die andere ein Vorstoss mit aufsteigendem Kühler. Das Ende des Kühlrohres war mit einer nach abwärts führenden Glasröhre verbunden, die etwas unter dem Niveau der in einer Woulff'schen Flasche befindlichen Wasserschichte endete. Es konnten so geringe

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 4. 680.
[2]) Liebigs Annal. Supplement-Band V. 253.

Mengen Alkohols, welche etwa durch zu stürmische Gasentwicklung mitgerissen wurden, wieder aufgefangen werden.

Zur Vermeidung zu grosser Temperatur-Erhöhung wurde der Reaktionskolben mit Schnee gekuhlt und die Schwefelsäure langsam zugetropft; trotzdem wurde ein grosser Theil des Aethers in die Woulff'sche Flasche übergeführt.

Bei der nachfolgenden Destillation wurden von 24 gr angewandten Dichlorhydrins 19 gr von 170—176° unverandert wieder erhalten, ausserdem war noch Oel unter 170° überdestillirt. Pseudoprophylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden; es hatte also in saurer Lösung keine Einwirkung des H stattgefunden.

Bei einem weiteren Versuche sollte daher die Einwirkung des H in einer Lösung von so schwach basischen Eigenschaften vorgenommen werden, dass eine Bildung von Epichlorhydrin kaum erwartet werden konnte. Die Erreichung dieses Zweckes schien dadurch möglich, dass die Zersetzung des Natriumamalgams in einer concentrirten Lösung von Magnesiumsulfat vor sich ging. Die Menge des Magnesiumzalzes war so berechnet, dass es mehr als hinreichend war, um sich mit dem entstehenden Natriumhydrat in folgender Weise umzusetzen:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Die schwach basischen Eigenschaften des entstehenden Magnesiumhydrats liessen kaum eine Einwirkung desselben auf das Dichlorhydrin vermuthen.

Angewendet wurden 28 gr Dichlorhydrin, die wie bei den früheren Versuchen in alkoholfreiem Aether gelöst wurden, und 1000 gr dreiprozentigen Amalgam.

Die Zersetzung ging in einer dickwandigen Flasche unter fleissigem Schütteln vor sich; es zeigte sich hiebei, dass der Wasserstoff nur sehr wenig aufgenommen wurde

Der Aether wurde durch den entweichenden Wasserstoff zum grössten Theil fortgerissen.

Nachdem das Amalgam zersetzt war, wurde der Brei destillirt. Es ging zunächst Aether, dann eine wässerige Flüssigkeit mit etwas Oel über, zuletzt kam nur mehr wässerige Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch besass.

Oel und wässerige Flüssigkeit wurden in der Bürette getrennt. Das abgeschiedene leicht bewegliche Oel besass einen sehr scharfen, zu Thränen reizenden Geruch. Ein Tropfen davon auf ein Uhrglas gebracht, verlor jedoch bald den scharfen Geruch, und es blieb Epichlorhydrin zurück, das sich am Geruch deutlich erkennen liess.

Die Hauptportion wurde mit geglühtem Kaliumcarbonat entwässert und destillirt.

Zunächst ging etwas Aether über, dann von 50—60° ein paar Tropfen einer wasserhellen Flüssigkeit, die den erwähnten scharfen Geruch besass; das Thermometer stieg dann rasch bis zum Siedepunkt in Epichlorhydrin, wobei fast die ganze Menge Oel überdestillirte. Leider reichte die Fraction 50—60° nicht zu einer genaueren Untersuchung hin, es konnte nur constatirt werden, dass dieselbe im Wasser, ohne sich zu lösen, untersank und dass sie Chlor enthielt.

Aus der von dem Oel getrennten wässrigen Flüssigkeit konnte mit Kaliumcarbonat noch eine geringe Menge Oel ausgeschieden werden, das nach Verhalten bei der Destillation nur aus Epichlorhydrin, etwas unverändertem Dichlorhydrin und höher siedenden Condensationsprodukten bestand, die einen acroleinartigen Geruch besassen. Pseudopropylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden.

Es verdient erwähnt zu werden, dass von den 26 gr angewandten Dichlorhydrins 8—9 gr in Form von Epichlorhydrin bei 5 gr unverändert und eine geringe Menge in Form von Condensationsprodukten wieder erhalten wurde.

Ueber den Verbleib des Restes konnte ich keinen Aufschluss erhalten, obwohl die verschiedenen Destillate und der Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt wurden. Es gelang hiebei niemals, eine organische Substanz zu erhalten, obgleich Destillate und Rückstände einen eigenthümlich scharfen, unangenehmen Geruch besassen. Möglicherweise war ein Theil des Dichlorhydrins in Pseudopropylalkohol übergegangen, der durch den entweichenden Wasserstoff mit dem Aether fortgerissen wurde.

Es war hauptsächlich von Wichtigkeit, dass auch bei diesem Versuche sich Epichlorhydrin gebildet hatte, und es scheint daher ziemlich wahrscheinlich, dass auch bei dem Versuche von Buff der Pseudopropylalkohol nicht direkt aus dem Dichlorhydrin gebildet wurde, sondern dass zuerst Epichlorhydrin entstanden war, welches durch den Wasserstoff in Pseudopropylalkohol überging.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dichlorhydrin vom Siedepunkte 172–173°.

Es erschien nicht als unmöglich, dass bei geeigneter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Dichlorhydrine zunächst nur die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt werde, so dass aus dem symmetrischen Dichlorhydrin Trimethylenchlorür, aus dem unsymmetrischen Propylenchlorür nach folgenden Formeln entstehen würde:

$$1)\ \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2\ JH = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHCl \end{matrix} + J_2 + H_2O$$

$$2)\ \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + 2JH = \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_3\end{matrix} + J_2 + H_2O$$

Man hätte dann, da die Siedepunkte dieser beiden Chlorüre um etwa 19° auseinander liegen, ein einfaches Mittel gehabt, die beiden Dichlorhydrine neben einander zu erkennen, resp. von einander zu trennen.

Zunächst wurden Versuche mit Dichlorhydrin aus Glycerin vom Siedepunkt 172—173° unternommen:

I. Versuch: 10 gr dieses Dichlorhydrins wurden entsprechend dem obigen Verhältnisse mit 40 gr Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,67 in einer Röhre eingeschlossen und acht Stunden auf 105—110° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich nur schwacher Druck. An den Wänden derselben war eine blättrige, schwarze Masse in bedeutender Menge abgeschieden, die ich anfangs für Jod hielt, die sich aber bei näherer Untersuchung als sehr jodhaltige Kohle erwies.

Es wurde davon abfiltrirt und das Destillat nach Entfernung des freien Jods durch schweflige Säure mit Aether ausgeschüttelt. Das Oel war jodhaltig, die Menge desselben gestattete aber keine näherere Untersuchung desselben.

II. Versuch: Um die Verkohlung des Dichlorhydrins zu verhindern, wurden diessmal 29 gr Dichlorhydrin mit 120 gr Jodwasserstoffsäure von 1,67 specifischem Gewicht, dem obigen Verhältnisse entsprechend, aus einer Retorte bei gewöhnlichem Drucke destillirt. Es begann schon bei 110° (Thermometer in der Flüssigkeit) lebhafte Destillation; neben Jodwasserstoffsäure ging ein öliger Körper über, während sich in der Retorte eine grosse Menge Jod ausschied.

Im Destillate wurde das Oel von der Jodwasserstoffsäure in der Bürette getrennt und zur Entfernung des freien Jods mit Kalkwasser geschüttelt.

Das von Kalkwasser getrennte Oel wurde mit etwas Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging der erste Tropfen bei 60° über. Die Temperatur stieg dann allmälig auf 85° (Thermometer in Dampf), und von 85—90° ging der grösste Theil des Oeles über bis auf eine geringe Menge Rückstand, der sich bei weiterem Erhitzen, unter Abgabe von Joddämpfen zersetzte.

Das von 85—90° destillirte Oel wurde nochmals mit Chlorcalcium behandelt. Bei wiederholter Destillation bei 706 mm Druck ging fast die ganze Menge von 87½—88½° über (Thermometer in Dampf). Das Destillat war eine etwas röthlich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser, ohne sich zu lösen, untersank. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,251 gr gaben 0,1785 gr CO_2 und 0,09675 gr H_2O entspr. 19,39% C und 4,28% H

0,35425 gr gaben 0,4985 gr AgJ nach Carius Methode.

Nach dem Siedepunkt kann die Hauptmasse des Oeles kaum etwas anderes sein als Pseudopropyljodür, welches 21,17% C, 4,12% H und 74,70% J verlangt.

Man durfte daher erwarten, dass durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs in dem Dichlorhydrin die beiden Chloratome durch Wasserstoff und das Hydroxyl durch Jod substituirt worden, und es war anzunehmen, dass bei entsprechender Vermehrung des Jodwasserstoffs eine bessere Ausbeute an Pseudopropyljodür zu erzielen sein würde.

Es wurden auf ein Molekulargewicht Dichlorhydrin zehn Molekulargewichte Jodwasserstoff angewendet, wovon fünf zur Bildung von Pseudopropyljodür nothwendig waren, die weiteren fünf sollten zur Aufnahme des abgeschiedenen Jods dienen.

Bei einem Versuch wurden 20 gr Dichlorhydrin mit 370 gr Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,63

aus einer Retorte unter Durchleitung eines langsamen Kohlensäurestromes destillirt.

Die Vorlage wurde mit einem System von mit Brom beschickten Absorptionsapparaten verbunden, um allenfalls gebildetes Propylen zu gewinnen.[1]) Es ging eine grosse Menge Oel über, welches wie früher getrennt, gereinigt und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 15 gr.

Bei der Destillation bei 716 mm Druck ging der erste Tropfen bei 85° über, die Hauptmasse bei 88—89°, bei 91° war das Gefäss trocken.

Das Destillat von 88—89° war eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit und zeigte die Zusammensetzung des Pseudopropyljodürs.

1) 0,2015 gr Substanz gaben 0,27734 gr AgJ nach Carius Methode,

2) 0,2917 gr gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,4032 gr AgJ.

Berechnet für C_3H_7J:	Gefunden: I.	II.
C 21,27	—	—
H 4,12	—	—
J 74,61	74,37	74,52
100,00		

Die Reaction zwischen dem Dichlorhydrin und dem Jodwasserstoff war hiermit im wesentlichen nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} (JH)_2 \\ \\ JH \\ \\ (JH)_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} J_2 \\ \\ HOH \\ \\ J_2 \end{array} + \begin{array}{l} ClH \\ \\ \\ \\ ClH \end{array}$$

Es war hiemit wenig Hoffnung verhanden, dass das isomere Dichlorhydrin ein anderes Produkt liefere; denn es

[1]) Es konnte aber kein Oel erhalten werden und es hatte sich jedenfalls keine bemerkenswerthe Menge Propylen gebildet.

war als ziemlich sicher vorauszusehen, dass in erster Linie die beiden Chloratome entfernt und das Hydroxyl durch Jod ersetzt werde, und dass das entstandene Allyljodür weiter, wie es früher Erlenmeyer wie auch Simpson[1]) nachgewiesen haben, in Pseudopropyljodür verwandelt werde.

Trotzdem wurde der Versuch ausgeführt; die Beschreibung desselben findet sich weiter unten bei der Besprechung des isomeren Dichlorhydrin.

Darstellung des isomeren Dichlorhydrin.

Nach dem Vorgange von Tollens[2]) und Müller & Hübner sollte als Ausgangspunkt dieses Dichlorhydrins der Allylalkohol dienen. Die nöthige Menge desselben wurde von Kahlbaum in Berlin bezogen. Um denselben wasserfrei zu erhalten, bediente ich mich der von Erlenmeyer[3]) zur Darstellung von absolutem Alkohol angegebenen Methode, indem der Allylalkohol zunächst mit Aetzkalk im Paraffinbade gegen 3 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann der Kühler umgekehrt und der Alkohol abdestillirt wurde. Schon bei der ersten Destillation ging dann fast die ganze Menge von 91—94° über und die Analyse dieses Distillates gab gut stimmende Zahlen:

I. 0,1285 gr gaben 0,292 gr CO_2 und 0,120 gr H_2O,
II. 0,1122 gr gaben 0,255 gr CO_2 und 0,1045 gr H_2O.

Berechnet für C_3H_6O:	Gefunden: I	II
C 62,07	61,96	61,98
H 10,34	10,34	10,45
O 27,59	—	—
100,00		

[1]) Liebigs Annal. 129. 127.
[2]) Liebigs Annal. 156. 164.
[3]) Liebigs Annal. 160. 249.

Die Darstellung des Chlorhydrins selbst bot viele Schwierigkeit und erst nach einer Reihe von Versuchen wurde ein Verfahren gefunden, das eine befriedigende Ausbeute gewahrte.

Der erste Versuch wurde genau nach den Angaben von Tollens und Müller & Hübner ausgeführt.

In 90 gr Allylalkohol wurde von Chlorwasserstoffsäure und Wasser befreites Chlorgas, welches aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure bereitet wurde, mit der Vorsicht eingeleitet, dass die Mündung des Gasleitungsrohres etwas über dem Niveau des Alkohols lag. Der Alkohol befand sich hiebei in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte, die mit Wasser gekühlt und fleissig geschüttelt wurde. Bei Eintritt des Chlors füllte sich die ganze Retorte mit weissen Dämpfen und ein in den Tubulus eingeklemmtes Lakmuspapier wurde stark geröthet; es hatte sich also, wie Müller und Hübner angeben, gleich anfangs Chlorwasserstoffsäure gebildet. Bald klärte sich der Retortenraum wieder und das Chlor wurde rasch und ohne besondere Erscheinungen absorbirt. Nach 6 Stunden traten Nebel von Chlorwasserstoffsäure in solcher Menge am Ende des Kühlrohres aus, dass das Einleiten beendet werden musste.

Der Inhalt der Retorte war jetzt eine ölige Flüssigkeit, die viel Chlorwasserstoffsäure enthielt, sein Gewicht hatte um 45 gr zugenommen.

Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb eine grosse Menge theerartiger Masse in der Retorte zurück. Das in den Destillaten ausgeschiedene Oel wurde von der wässerigen Flussigkeit getrennt; aus letzterer konnte durch Aussalzen mit Kochsalz nur mehr eine geringe Menge Oel erhalten werden, die mit der Hauptportion vereinigt, mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde.

Bei der Destillation des Oeles destillirte von 178 -182° ein grösserer Theil, aber schon von 182° an fand Zersetzung statt, indem sich Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickelten und der Inhalt des Kölbchens in eine braune, theerartige Masse verwandelt wurde, die einen unangenehmen, an Acrolein erinnernden Geruch besass.

Das abdestillirte Oel wurde noch zweimal destillirt, wobei sich wieder theerige Rückstände bildeten. Das schliesslich noch bleibende Oel war bei der 3. Destillation von 178—180° übergegangen und enthielt viel freie Chlorwasserstoffsäure.

Zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure wurde es längere Zeit neben Kaliumhydrat unter einer Glocke stehen gelassen, es konnte aber nicht ganz neutral erhalten werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3845 gr gaben 0,393 gr CO_2 und 0,168 gr H_2O

Berechnet für $C_3H_6OCl_2$:		Gefunden:
C	27,90	27,90
H	4,65	4,85
Cl	55,03	—
O	12,42	—
	100,00	

Seiner Zusammensetzung nach war das Oel zwar reines Dichlorhydrin, aber die Menge desselben betrug nur 10 gr bei Verwendung von 90 gr Allylalkohol.

Zur Erzielung einer höheren Ausbeute wurden daher eine Reihe stets abgeänderter Versuche ausgeführt, die schliesslich zu folgendem Verfahren führten.

In einem grossen Erlenmeyer'schen Kolben, der durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen war, wurde der Allylalkohol in Mengen von 80 -100 gr gebracht, welcher mit der dreifachen Gewichtsmenge Chloroform verdünnt wurde.

Durch die eine Bohrung des Korks ging eine Röhre zum Zuleiten des Chlors, durch die zweite ein Thermometer,

welches in das Gemisch eingesenkt war, durch die dritte eine Röhre zum Ableiten der Gase.[1])

Der Kolben stand in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz und es zeigte das Thermometer —10°, als das Chlor eintrat.

Das Chlorgas wurde aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure im langsamen Strom entwickelt und passirte eine Waschflasche mit Wasser zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure und zwei Trockenflaschen mit Schwefelsäure und mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinen, bevor es in den Kolben gelangte. Hier wurde das Gas rasch und vollständig absorbirt, obwohl die Mündung des Leitungsrohres 1 cm über dem Niveau der Flüssigkeit lag.

Es ist unbedingt nothwendig, dass die Temperatur stets unter 0° gehalten und der Kolben fleissig geschüttelt wird, im entgegengesetzten Falle entstehen sofort Condensationsprudukte unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Es muss daher eine Nebenleitung für das Chlorgas zu Gebote stehen, um bei eintretender Temperaturerhöhung den Zutritt desselben unterbrechen zu können.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln findet die Aufnahme des Chlors ohne Bildung von Chlorwasserstoffsäure statt; als aber ungefähr die Hälfte der erforderlichen Menge Chlor aufgenommen war, zeigten sich bei zwei Versuchen wiederum Nebel von Chlorwasserstoffsäure und konnte auch bei aller Vorsicht kein regelmässiger Verlauf des Prozesses wieder hergestellt werden. Es ist daher am geignetsten, das Einleiten in diesem Moment zu unterbrechen, da der unveränderte Allylalkohol leicht wieder gewonnen werden kann. Im Wasserbade wurde das Chloroform im Paraffinbade (bei 110—115°), der Allylalkohol

[1]) Eine besondere Vorkehrung ist hiebei nicht nöthig, da fast kein Chlor unabsorbirt entweicht.

zuletzt im Kohlensaurestrom abdestillirt; es hinterblieb ein mehr oder minder braun gefärbtes Oel, welches zur weitern Reinigung bei 80—120 mm Druck aus einer Retorte destillirt wurde. Um das dabei namentlich Anfangs fast unvermeidliche Uebersteigen zu verhindern, wurde dem Retorteninhalt, nach Buttlerons Vorgang, Talkpulver zugesetzt.

Das bis 150° (Thermometer in der Flüssigkeit) übergegangene Oel zeigte noch Geruch nach Allylalkohol.

Die Hauptmasse ging dann von 150—180° über und wurde gesondert aufgefangen. Der Rest destillirte von 180—220° fast gleichmässig, bei 220° entwickelte sich Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge und es blieb in der Retorte eine braune, theerige Masse zurück, die sich nicht weiter destillren liess. Die Menge des Rückstandes war aber viel geringer als bei den früheren Versuchen.

Das von 150—180° destillirte Oel ging, bei gewöhnlichem Druck aus einem Fraktionskölbchen destillirt, grösstentheils von 180—183½° (Thermometer in Dampf) über, aber bei der Analyse zweier bei diesen Temperaturen aufgefangenen Portionen fand ich den Kohlen- und Wasserstoff zu hoch (I und II). Das Resultat änderte sich auch nicht wesentlich, als bei 120 mm Druck circa ⅓ des Volumens der Portion 180—183½ abdestillirt wurde, um allenfalls noch beigemengten Allylalkohol zu entfernen; nur der Wasserstoffgehalt war etwas geringer geworden (III).

I. 0,3039 gr gaben 0,3213 gr CO_2 und 0,1413 gr H_2O
II. 0,256 gr gaben 0,2663 gr CO_2 und 0,121 gr H_2O
III. 0,3158 gr gaben 0,3313 gr CO_2 und 0,137 gr H_2O

Berechnet für	Gefunden:		
$C_3H_6O_2Cl$:	I	II	III
C 27,90%	28,83	28,37	28,60
H 4,65%	5,16	5,25	4,82

Als aber der erwähnte Zweidrittel-Rückstand nochmals bei gewöhnlichem Druck (728 mm) destillirt wurde, ging

fast die ganze Menge von 181—182° (Thermometer in Dampf) über und jetzt gab die Analyse gut stimmende Zahlen.

0,3152 gr gaben 0,3255 gr CO_2 und 0,1449 gr H_2O.

Berechnet für $C_3H_6OCl_2$:	Gefunden:
C 27,90	27,86
H 4,65	4,70
Cl 55,03	—
O 12,42	—
100,00	

Das so erhaltene Dichlorhydrin ist ein farbloses Oel, das einen dem Dichlorhydrin aus Glycerin und aus Epichlorhydrin ganz ähnlichen Geruch besitzt. Das specifische Gewicht desselben fand ich zu 1,3714[1]) bei 0°.

Bei sämmtlichen Destillationen waren höher siedende Produkte in bedeutender Menge erhalten worden. Dieselben wurden für sich rektificirt; es liess sich so wieder eine grössere Menge Dichlorhydrin von 181—185° abscheiden. Der Rest des Oels ging von 185—235° über, ohne dass das Thermometer irgendwo stationär blieb, dabei entwickelte sich namentlich bei höherer Temperatur Chlorwasserstoffsäure.

Die Analyse dieser höher siedenden Produkte ergab das bemerkenswerthe Resultat, dass auch hier mit Steigen des Siedepunktes der Gehalt an Kohlenstoff zu-, an Chlor aber abnimmt, während auch das specifische Gewicht eine Abnahme zeigte.

I. Fraktion 187—195°: 0,2462 gr gaben 0,2719 gr CO_2 und 0,1232 gr H_2O.

II. Fraktion 195—205: 0,2741 gr gaben 0,3457 gr CO_2 und 0,1402 H_2O.

[1]) Als Mittel aus zwei Bestimmungen, welche 1,3713 und 1,3715 bei 0° ergeben hatten.

III. Fraktion 205—235°: 0,3997 gr gaben 0,5628 CO_2 und 0,2176 H_2O.

0,2392 gr gaben 0,393 AgCl. nach Carius Methode.

Berechnet für $C_3H_6OCl_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C 27,90	30,12	34,78	38,38
H 4,65	5,74	5,68	6,04
Cl 55,03	—	—	39,89
O 12,42	—	—	—
100,00			

Fraktion 205—235, deren specifisches Gewicht 1,267 bei 0° betrug, besitzt seiner procentischen Zusammensetzung nach die Formel: C_3H_5OCl, welche 38,91% C, 5,40% H und 38,37% Cl verlangt, ist also isomer mit dem Epichlorhydrin. Der hohe Siedepunkt lässt aber auf ein höheres Molokulargewicht schliessen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese höher siedenden Produkte durch Condensation zweier oder mehrerer Molekule Dichlorhydrin unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure etwa in folgender Weise entstanden seien:

$$2\ C_3H_6OCl_2 - 2\ HCl = C_6H_{10}O_2Cl_2$$
$$3\ C_3H_6OCl_2 - 3\ HCl = C_9H_{15}O_3Cl_3$$

Eine derartige Condensation scheint schon bei der Destillation vor sich zu gehen, wie sich aus der fortwährenden Bildung von Chlorwasserstoffsäure schliessen lässt; in noch ausgedehnterem Maasse findet sie jedenfalls bei der Einwirkung des Chlors auf den Allylalkohol statt und gibt zur Bildung der theerähnlichen Masse Veranlassung.

Wenn nun Markownikoff in seiner Mittheilung über das Dichlorhydrin nach Berthelot angibt: »Von den höher siedenden Produkten wurden Chlorbestimmungen gemacht und dadurch gefunden, dass die Erhöhung des Siedepunktes nur von einer Beimengung von Aceto-Dichlorhydrin herrühre«; so ist eine derartige Annahme auf Grund des zu niederen Chlorgehalts nach dem eben mitgetheilten

nicht berechtigt, eine Entscheidung konnte vielmehr nur durch direkte Bestimmung der Essigsäure in diesen höher siedenden Produkten gebracht werden.

Bestimmung der Essigsäure in den höher siedenden Produkten des Dichlorhydrin nach Berthelot.

Zu diesen Versuchen wurde zunächst das von 170° — 180° übergegangene Produkt der zweiten Darstellung verwendet.

Das specifische Gewicht dieser Fraction hatte ich zu 1,3134 bei 0° gefunden, das des Dichlorhydrins aus Allylalkohol beträgt bei 0° 1,3714.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde das Oel mit Wasser verseift, die Ausführung geschah auf folgende Weise:

3,870 gr wurden mit 20 gr Wasser in eine Röhre eingeschlossen und im Wasserdampfbad erhitzt.

Nach 30 Stunden war das Oel vollständig verschwunden, das Erhitzen wurde aber noch 10 Stunden fortgesetzt, der Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten in eine Retorte gespült und im lebhaften Wasserdampfstrome destillirt. Das Erhitzen der Retorte war hiebei so bemessen, dass zugleich das Volumen ihres Inhalts auf circa ½ des ursprünglichen eingedampft wurde.

Die schwach nach Essigsäure riechenden Destillate wurden mit sehr verdünnter Natronlauge neutralisirt, die Lösung im Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand — ein Gemenge von Natriumchlorid und essigsaurem Natrium — bei 125 —130° im Luftbad getrocknet, sein Gewicht betrug jetzt 0,5108 gr.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde er in wenig heissem Wasser gelöst und in der Wärme mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlor-

[illegible] ausgewaschen.

[illegible] essigsaurem Silber.

[illegible] Krystalle gab folgende Zahlen:

0,1163 gr hinterliessen beim Glühen 0,0747 gr Ag,
0,1005 gr „ „ „ 0,0649 gr Ag.

Berechnet für	Gefunden:	
[illegible]	[illegible]	[illegible]
64,67% Ag	64,23	64,57% Ag.

Der oben erwähnte Niederschlag von Chlorsilber wurde [illegible] 24,64% C, 53,65% Chlor und 13,06 % O enthalten.

Die Analyse der Fraktion 176—182° hatte aber 29,34% C, 5,40 H und 52,69 Cl und 12,57 O ergeben.

[illegible]

den Procentmengen [1]) nicht mit den bei der Analyse gefundenen überein.

Es scheint daher, dass die Erhöhung des Siedepunktes ausser durch Acetochlorhydrine auch noch durch andere kohlenstoffreichere und chlorärmere Verbindungen bewirkt werde.

Diese Annahme wurde durch die Verseifung der von 175—185° destillirten Fraktion der ersten Darstellung wesentlich bestätigt.

Die Ausführung geschah ganz wie früher. Bei Verwendung von 2,529 gr Oel wurden 0,25647 essigsaures Natrium erhalten, entsprechend 0,16739 gr Essigsäure. [2])

Bei Gegenwart von Acetodichlorhydrin müsste daher diese Fraktion 29,22% C, bei Gegenwart von Acetomonochlorhydrin 29,79% C enthalten.

Die Analyse hatte:

32,07% C und 5,09% H ergeben.

Es steht also fest, dass die Erhöhung des Siedepunktes keineswegs durch Beimengung von Acetochlorhydrin allein veranlasst wird. Vielmehr scheinen diese höher siedenden Produkte auch Monochlorhydrin [3]) und ähnliche Condensationsprodukte zu enthalten, wie sie sich bei der Destillation des Dichlorhydrins aus Allylalkohol gebildet hatten. Letztere Annahme wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass diese

---

[1]) Aus den 0,1394 gr Essigsäure berechnen sich 0,3972 gr Acetomonochlorhydrin, entsprechend 9,13%. Die Analyse eines Gemenges von 89,87% Dichlorhydrin und 9,13% Acetomonochlorhydrin müsste folgende Zahlen ergeben: C 28,94%, Cl 52,14%, O 14,14%, H 4,76%.

[2]) Nachgewiesen wie vorher durch Ueberführen in das Silbersalz, dessen Analyse 64,56% Silber ergab, während essigsaures Silber 64,67% enthielt.

[3]) enthält:

32,58%	C
32,12%	Cl
6,33%	H
28,97%	O
100,00	

höher siedenden Produkte bei fortgesetzter Rektification immer wieder saure Destillate liefern, wenn auch das zur Destillation verwandte Oel von Säure und Wasser sorgfältigst befreit worden war.

Oxydation des Dichlorhydrins vom Siedepunkt 181—182°.

Nach Henry[1]) geht das Dichlorhydrin, welches sich aus Allylchlorür und unterchloriger Säure bildet, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure nach folgender Gleichung in β-Dichlorpropionsäure über:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Es konnte kaum zweifelhaft sein, dass auch das aus Allylalkohol und Chlor gebildete Dichlorhydrin bei gleicher Behandlung Dichlorpropionsäure geben müsse, da diese beiden Dichlorhydrine nahezu gleiche physikalische Eigenschaften besitzen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

40 gr Dichlorhydrin wurden in eine mit aufsteigendem Kühler verbundene Retorte gebracht und durch eine Kugelhahnbürette allmälig 80 gr rauchende Salpetersäure[2]) zuge-

[1]) Journ. f. pract. Chemie. Neue Folge. 10. 189.

[2]) Versuche mit anderen Oxydationsmitteln gaben kein befriedigendes Resultat. Bei Anwendung von in verdünnter Salzsäure gelöster Chromsäure wurde das Oel total verbrannt. Bei einem Versuche mit concentrirter Salpetersäure analog der von Tollens (Liebigs Annal 167. 226) zur Oxydation des Bibromallylalkohols angewendeten Methode hatte sich zwar etwas Dichlorpropionsäure neben sehr wenig Oxalsäure gebildet, aber der grösste Theil des Oeles war unangegriffen geblieben.

setzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand lebhafte Einwirkung unter bedeutender Selbsterhitzung des Gemisches statt. Nachdem alle Salpetersäure eingetragen und das Gemisch erkaltet war, wurde zur Vollendung der Einwirkung noch auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entwichen.

Beim Erkalten schied sich Oxalsäure in grossen farblosen Prismen ab.

Die ölige Flüssigkeit wurde davon abgegossen und mit Wasser verdünnt, wobei etwas Dichlorhydrin ungelöst blieb.

Oel und Lösung wurden in der Bürette getrennt und die Lösung mit Aether ausgezogen.

Nach Abdestilliren des Aethers blieb ein öliger Rückstand, der Salpetersäure enthielt und den Geruch des Chlorpikrins zeigte. Nach Verjagen der anhängenden Salpetersäure am Wasserbade erstarrte der Rückstand beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Dichlorpropionsäure, welche durch Absaugen von dem anhängenden Oele getrennt wurde; aus dem Destillate liess sich durch fortgesetztes Eindampfen und Absaugen noch eine grosse Menge Säure erhalten.

Die zuerst erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Abpressen einen Schmelzpunkt von 49—50°, wie ihn Henry und Werigo und Melikoff[1]) für ihre Dichlorpropionsäure angeben, sie enthielten aber noch viel Oxalsäure.

Von letzterer und von anderen Beimengungen lässt sich die Dichlorpropionsäure durch Auskochen mit Petroleumäther trennen; die Dichlorpropionsäure geht hiebei in Lösung und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in schönen, zu kugelförmigen Aggregaten gruppirten Krystallnädelchen.

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 10. 1499. Dieselben haben auch das Dichlorhydrin aus Allylalkohol und Chlor oxydirt. Ihre Mittheilung darüber erschien, als ich gerade mit den angeführten Versuchen beschäftigt war.

Den Schmelzpunkt der aus Petroleumäther krystallisirten Säure fand ich zu 53° und muss denselben gegen Henry und Werigo und Melikoff aufrecht erhalten.

Denselben Schwelzpunkt zeigten die wie oben erwähnt aus dem Filtrat der ersten Portion durch wiederholtes Eindämpfen erhaltenen Krystallmengen; dabei zeigte sich, dass schon die zweite Krystallisation keine Oxalsäure mehr enthielt.

Die Analyse der aus Petroleumäther umkrystallisirten Säure ergab folgende Zahlen:

I. 0,1954 gr gaben 0,1807 gr CO_2 und 0,0545 gr H_2O,
II. 0,2443 gr gaben 0,2234 gr CO_2 und 0,0682 gr H_2O.

Berechnet für $C_3H_4Cl_2O_2$:	Gefunden: I	II
C 25,18	25,28	24,94
H 2,79	3,08	3,09
Cl 49,65	—	—
O 22,38	—	—
100,00		

Bei der Destillation spaltet sich diese Dichlorpropionsäure, wie Werigo und Melikoff angeben, in Chlorwasserstoffsäure und Monochloracrysäure; letztere Säure wurde ganz zufällig erhalten, als ich die rohe durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Dichlorpropionsäure durch Destillation[1]) zu reinigen suchte. Es destillirte anfangs Dichlorhydrin, dann stieg die Temperatur rasch auf 190° und von 190—205 destillirten unter starker Chlorwasserstoffsäureentwickelung ölige Tropfen, die im Retortenhals zu nadelförmigen Krystallen erstarrten, deren Schmelzpunkt bei 64° lag.

Es kann daher nicht mehr zweifelhaft sein, dass das aus Allylalkohol und Chlor entstehende Dichlorhydrin zweifach gechlorter Normalpropylalkohol ist und dass sich der

[1]) Wie es Henry empfiehlt.

Prozess seiner Bildung durch folgende Formeln ausdrücken lasse:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Die Ausbeute an Dichlorpropionsäure ist so reichlich und die Löslichkeit dieser Säure in Petroleumäther gestattet so leicht, sie von den anderen Beimengungen zu trennen, dass die Oxydation mit rauchender Salpetersäure jedenfalls ein sicheres Mittel bietet, das isomere Dichlorhydrin in den bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Glycerin und Eisessig erhaltenen höher siedenden Produkten, wenn es darin vorhanden, nachzuweisen.

Die Beschreibung eines diesbezüglichen Versuches findet sich weiter unten.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dichlorhydrin vom Siedepunkt 181–182°.

20 gr dieses Dichlorhydrins wurden mit 400 gr Jodwasserstoffsäure vom specifischem Gewicht 1,73 aus einer Retorte destillirt, die Vorlage stand mit einem Glasgasometer [1]) in Verbindung.

Das im Destillate abgeschiedene Oel wurde zur Entfernung des freien Jods wie früher mit Kalkmilch behandelt und aus dem Kalkbrei durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden.

Das farblose Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation bei 720 mm Druck gingen von 15 gr Oel 3 gr von 85—88° (Thermometer in Dampf), 10 gr von 88—89° über, dann destillirten noch ein paar Tropfen

[1]) Die im Gasometer aufgefangenen Gase wurden durch mit Brom beschickte Absorptionsapparate geleitet, ohne dass sich ein Oel abschied.

von 89—95°. Der Rückstand zersetzte sich bei 140—150° unter Entwicklung von Joddämpfen.

Das specifische Gewicht des Destillats 88—89° fand ich zu 1,7173 bei 0°, Erlenmeyer[2]) gibt das specifische Gewicht des Pseudopropyljodürs zu 1,735 bei 0° an.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3254 gr gaben 0,2515 gr CO_2 und 0,1277 gr H_2O.

Berechnet für C_3H_7J:	Gefunden:
C 21,27	21,08
H 4,12	4,36
J 74,61	—
100,00	

Nach dem Verhalten bei der Destillation konnte also kein Zweifel bestehen, dass auch hier wieder Pseudopropyljodür sich gebildet hatte.

Oxydation des höher siedenden Produktes der Darstellung des Dichlorhydrins nach Berthelot.

Zur Oxydation wurde die Fraktion 176—182° der zweiten Darstellung verwendet. Die Ausführung geschah ganz in der beim Dichlorhydrin aus Allylalkohol beschriebenen Weise:

40 gr der erwähnten Fraktion wurden in eine mit aufsteigendem Kühler verbundene Retorte gebracht und 80 gr rauchender Salpetersäure allmälig (durch eine Glashahnbürette) zugesetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur konnte alle Salpetersäure eingetragen werden, ohne dass eine Einwirkung zu bemerken

[2]) Liebig's Annal. 139. 229.

war. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade begann eine bald sehr heftig werdende Reaktion, die erst nach 3 Stunden beendet war. Beim Erkalten des Retorteninhalts schied sich eine grosse Menge Oxalsäure in grossen farblosen Krystallen ab. Es wurde davon abgegossen und die ölige Flüssigkeit, welche sehr starken Geruch nach Chlorpikrin zeigte, mit Wasser verdünnt. Hiebei schied sich viel unangegriffenes Oel aus.

Die vom Oel getrennte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen. Nachdem sich durch Aether kein Oel mehr ausziehen liess, wurde die Flüssigkeit am Wasserbade zum Trocknen verdampft. Es blieb eine weisse Krystallmasse zurück, welche ganz das Verhalten der Oxalsäure zeigte.

Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach Abdestilliren des Aethers einen öligen, stark nach Chlorpikrin riechenden Ruckstand, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Zur Aufnahme von vorhandener Säure wurde er mit Wasser geschüttelt und die Lösung in der Bürette vom ungelösten Oel getrennt.

Die Lösung wurde zum Trocknen verdampft. Es blieb ein dem vorigen ganz ähnliches Krystallpulver zurück; beide Portionen wurden daher vereinigt.

Diese Krystallmasse war chlorfrei, gab an Petroleumäther nichts ab und erwies sich seinen Eigenschaften nach als reine Oxalsäure.

Das oben erwähnte in der Bürette abgeschiedene Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ging hiebei von 105—120° Chlorpikrin unter theilweiser Zersetzung über, dann stieg das Thermometer rasch auf 170° und dann destillirte die Hauptmasse von 170—175°, über 175° bis gegen 190° destillirte nur mehr sehr wenig; der Rückstand im Kölbchen zersetzte sich dann unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen.

Das wie vorher erwähnte beim Verdünnen des Rohproduktes mit Wasser ausgeschiedene Oel wurde mit dem von 170—190° übergegangenen Produkt vereinigt und nochmals auf gleiche Weise oxydirt. Der Erfolg war ganz der gleiche. Ausser unverändert gebliebenen Oeles hatte sich nur Oxalsäure und Chlorpikrin gebildet, dieselben Produkte, welche Watt bei der Oxydation des Dichlorhydrins aus Glycerin vom Siedepunkte 172—175° mit Salpetersäure erhalten hatte.

Es kann daher mit Sicherheit angenommen werden, dass in den höher siedenden Produkten der Dichlorhydrindarstellung nach Berthelot die isomere Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

nicht enthalten sei, sondern dass das darin enthaltene Dichlorhydrin identisch ist mit dem bei 172—173° destillirenden Dichlorhydrin.

Die Resultate der nun mitgetheilten Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Glycerin und Eisessig entsteht nur das symmetrische Dichlorhydrin:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

vom Siedepunkt 172—173° bei 720 mm Druck, welches sich durch fraktionirte Destillation rein gewinnen lässt.

2. Die höher siedenden Produkte enthalten kein isomeres Dichlorhydrin $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH, \end{array}$

sondern sind Gemenge des symmetrischen Dichlorhydrins mit Acetochlorhydrinen und anderen kohlenstoffreicheren und chlorärmeren Produkte.

3. Das aus Allylalkohol und Chlor entstehende Dichlorhydrin besitzt die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

und ist identisch mit dem durch Vereinigung von unterchloriger Säure mit Allylchlorür entstehenden Dichlorhydrin.

4. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure werden beide isomere Dichlorhydrine in Pseudopropyljodür übergeführt.

Einwirkung von Natrium auf Dichlorhydrin vom Siedepunkt 172—173°.

Da die von Müller und Hübner beobachtete Bildung von Allylalkohol aus dem bei 172° destillirenden Dichlorhydrin in Widerspruch mit der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

zu stehen scheint, so wurde der Versuch nochmals wiederholt. Die Ausführung geschah in der von Müller und Hübner angegebenen Weise:

33 gr sorgfältig getrockneten Dichlorhydrins wurden tropfenweise (durch eine Glashahnbürette) zu 12 gr Natrium gesetzt, das sich in einem geräumigen Kolben in dünnen blanken Scheiben unter einer Schichte von absolutem Aether befand. Der Kolben, in dem die Reaktion vor sich ging, war mit einem absteigenden Kühler verbunden und wurde

fortwährend mit Schnee gekühlt. Man sah deutlich, wie die Natriumstücke zerfressen wurden und sich Kochsalz abschied; dabei stieg die Temperatur trotz guter Kühlung so beträchtlich, dass der grösste Theil des Aethers abdestillirte und mit dem Zusatze des Dichlorhydrins ausgesetzt werden musste.

Nach dem Erkalten wurde der überdestillirte Aether wieder zurückgegossen und der Rest des Dichlorhydrins eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde der Aether im Wassserbade abdestillirt; als ich dann die letzten Reste desselben durch einen Kohlensäurestrom austreiben wollte, ging eine in Wasser lösliche Flüssigkeit über, die ganz den Geruch des Allylalkohols besass und gesondert aufgefangen wurde; ich will dieses Destillat mit A bezeichnen.

Der Rückstand im Kolben wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt und destillirt, bis $^3/_4$ des Volumens übergegangen waren.

Aus den stark nach Allylalkohol riechenden Destillaten (B) liess sich durch Kaliumcarbonat eine leichte Schichte abscheiden, welche in der Bürette von der Salzlösung getrennt wurde. Aus der Salzlösung konnte durch Ausziehen mit Aether noch ein dickliches Oel gewonnen werden, das chlorhaltig war und sich beim Erhitzen unter Entwicklung von acroleinartig riechenden Dämpfen zersetzte; zu weiteren Bestimmungen war dasselbe zu wenig.

Die oben erwähnte aus B abgeschiedene leichte Schichte wurde destillirt, es gingen hiebei von 90—95° ein paar Tropfen vom Geruche des Allylalkohols über, dann stieg die Temperatur bis zum Siedepunkt des Dichlorhydrins, wobei die Hauptmasse destillirte; der Rückstand zersetzte sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Hinterlassung eines dicklichen Rückstandes, der einen starken Acroleingeruch besass und grösstentheils aus Glycerin bestand.

Das Destillat A wurde für sich fraktionirt; bei einem Drucke von 719 mm (Thermometer in Dampf) gingen ein paar Tropfen von 70—90° über, die Hauptmasse destillirte dann von 90—93° (gegen 3 gr), der Rest von 93—105°; bei 105° war das Kölbchen trocken.

Destillat 90—93 besass zwar alle Eigenschaften des Allylalkohols, aber bei der Analyse (I) wurde der C-Gehalt viel zu gering gefunden; da eine qualitative Prüfung ergab, dass die Substanz chlorhaltig sei, wurde sie nochmals mit vorgelegten metallischen Kupferspiralen verbrannt, ohne dass sich das Resultat wesentlich änderte (II). Die Chlorbestimmung ergab einen so geringen Chlorgehalt, dass derselbe nur von einer Verunreinigung herrühren konnte.

I. 0,099 gr gaben 0,1871 gr CO_2 und 0,101 gr H_2O.
II. 0,1165 gr gaben 0,2187 gr CO_2 und 0,109 gr H_2O.
0,1994 gr gaben 0,0031 gr AgCl. nach Carius.

Berechnet für C_3H_6O:	Gefunden: I	II
C 62,07	51,53	51,20
H 10,34	10,34	10,37
O 27,59	—	—
Cl —	—	0,39
100,00		

Trotz des zu geringen Kohlenstoffgehaltes kann die Substanz nach ihren Eigenschaften ihrer Hauptmasse nach nichts anderes sein als Allylalkohol[1]); wie bekannt nimmt derselbe begierig Wasser auf und hält dasselbe hartnäckig fest. Es ist daher die Annahme berechtigt, dass die zu niederen Zahlen nur durch das Vorhandensein von Wasser veranlasst werden, möglicherweise lag ein Hydrat der Formel: $2C_3H_6O + H_2O$ vor, welches 53,73% C und 10,44 Wasserstoff enthält.

[1]) Das specifische Gewicht fand ich zu 0,882 bei 0°, während das des Allylalkohols 0,871 bei 0° beträgt (Tollens).

Bei der geringen Menge Substanz bestand wenig Hoffnung, den Allylalkohol durch Trocknen mit Aetzkalk rein gewinnen zu können. Es schien vielmehr das geeignetste, den Alkohol in das Chlorür überzuführen und zu sehen, ob das entstehende Chlorür identisch ist mit dem aus dem gewöhnlichen Allylalkohol entstehenden Allylchlorur.

Zu diesem Versuche wurden die sämmtlichen von 90—105° destillirten Produkte der Destillate A und B verwendet.

Die Ausführung geschah in der Weise, dass die in einer Einschmelzröhre befindliche alkoholische Flüssigkeit bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, dann die Röhre zugeschmolzen und im Wasserbade 3½ Stunden erhitzt wurde. Nach dem Erkalten war in der Röhre kein Druck, der Inhalt derselben war dunkelbraun gefärbt und bestand aus zwei Schichten, einer unteren, welche aus concentrirter Chlorwasserstoffsäure bestand und einer leichteren Oelschichte, die im Wasser ohne sich zu lösen untersank.

Der ganze Inhalt der Röhre wurde mit krystallisirtem Natriumcarbonat neutralisirt, das ausgeschiedene Oel in der Bürette von der Salzlösung getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei 710 mm ging (Thermometer in Dampf) von 45—46½°, dem Siedepunkt des Allylchlorürs, [1]) die Hauptmenge über und zeigte alle Eigenschaften des Allylchlorürs. Dann stieg das Thermometer rasch bis 90°, während nur ein paar Tropfen destillirten, von 90° an destillirte wieder etwas Allylalkohol, bei 105° zersetzte sich der Rückstand unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure.

Leider verunglückte die Chlorbestimmung des Destillats 45—46½ und stand zu einer weiteren Bestimmung nicht mehr genug Substanz zu Gebote.

Nach den Eigenschaften des erhaltenen Allylalkohols

[1]) Tollens, Liebigs Annal. 156. 155.

und dem Siedepunkte des daraus entstehenden Chlorürs kann in Uebereinstimmung mit den Angaben von Müller und Hübner ziemlich sicher angenommen werden, dass dieser Allylalkohol identisch ist mit dem gewöhnlichen.

Wie aus dem symmetrischen Dichlorhydrin

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$$

der Allylalkohol

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

entsteht, darüber können nur weitere Versuche entscheiden.

Ich behalte mir vor, diesbezügliche Versuche mit einer grösseren Menge Dichlorhydrin in dieser Richtung zu unternehmen, sobald das nöthige Material zur Verfügung steht.

Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Epichlorhydrin.

Zum Schlusse möchte ich noch kurz mittheilen, dass sich das Epichlorhydrin ebenso wie mit Natriumbisulfit [1]) auch mit Blausäure verbinden lässt.

Erhitzt man nemlich Epichlorhydrin mit einem Ueberschuss von absoluter Blausäure im zugeschmolzenen Rohr während 120—150 Stunden auf 40—70°, so vermindert sich das Volumen des Gemisches auf $^1/_3$ des ursprünglichen. Durch Ausschütteln mit Aether lässt sich eine bräunlich gefarbte, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche gewinnen, deren Analyse nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen gab:

[1]) Darmstädter, Liebigs Annal. 148. 120.

I. 0,1958 gr gaben 0,2845 gr CO_2 und 0,0976 gr H_2O.
0,2329 gr gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,2761 gr AgCl.
0,1175 gr gaben mit Natronkalk geglüht 0,0952 gr metallisches Platin.

II. 0,2263 gr gaben 0,18466 gr metallisches Platin.

Berechnet für $C_3H_5OClCNH$:	Gefunden: I	II
C 40,15	39,67	—
H 5,01	5,53	—
Cl 29,72	29,80	—
N 11,73	11,49	11,62
O 13,39	—	—
100,00		

Die Einwirkung der Blausäure auf das Epichlorhydrin scheint also genau nach der Gleichung:

$$C_3H_5ClO + CNH = C_3H_6ClOCNH$$

vor sich zu gehen.

Das erhaltene Nitril ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, lässt sich nicht destilliren, sondern zersetzt sich beim Erhitzen für sich über 200° unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Salmiak.

Die aus diesem Nitril durch Erhitzen mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure entstehende Säure stellt einen in Wasser löslichen, dicklichen Syrup dar, der auf keine Weise krystallisirt erhalten werden kann. Die Salze derselben sind alle in Wasser löslich und ebenfalls nicht krystallisirbar. Da sich überdiess bei Einwirkung von Metallsalzen und Metalloxyden stets Chlormetall bildet, so ist es bis jetzt nicht gelungen, ein Salz von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten.

Die freie Säure verliert beim Stehen über Schwefelsäure fortwährend an Gewicht und verwandelt sich in eine in Wasser und Aether unlösliche, dickflüssige Masse, die erst

durch Erhitzen mit Wasser wieder in Lösung gebracht werden kann. Es kann daher kaum zweifelhaft sein, dass dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Anhydritbildung erleidet, wie sie Wislicenus[1]) bei der Milchsäure beobachtet hat. Für eine derartige Annahme sprechen auch die Analysen[2]) einer Portion, welche 14 Tage in einem Schälchen über Schwefelsäure und Kalihydrat gestanden war. An der Oberfläche hatte schon eine weitgehende Anhydritbildung stattgefunden (I), im Boden des Gefässes war dieselbe noch nicht so weit vorgeschritten (II); aber auch hier sind die Zahlen für C zu hoch, für H zu niedrig.

I. 0,4455 gr gaben 0,5997 gr CO_2 und 0,205 gr H_2O

II. 0,238 gr gaben 0,3112 gr CO_2 und 0,1075 gr H_2O

Berechnet für CHOClCOOH:	Gefunden: I	II
C 34,66	36,71	35,66
H 5,05	5,11	5,01
Cl 25,63	—	—
O 34,66	—	—
100,00		

Die Untersuchung dieser Verbindungen wird nach Beschaffung des nöthigen Materials fortgesetzt.

[1]) Liebigs Annal. 164. 181.

[2]) Zur Analyse wurde das Oel in ein offenes Wägeröhrchen gebracht, an dessen Boden etwas Kaliumchlorat festgeschmolzen war.

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler in München.